

УДК 542.943.5

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСАЛАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ ОЗОНОМ***Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Басиев А.Г. (ИФХЭ РАН, г. Москва)*

Локализация, концентрирование и переработка жидких радиоактивных отходов значительно упрощаются после удаления или разрушения содержащихся в них комплексонов (этилендиаминтетраацетата натрия — ЭДТА, щавелевой, лимонной кислот и др.), которые связывают радионуклиды и затрудняют их выделение традиционными физико-химическими методами. Наиболее эффективным способом в настоящее время является их окислительное разложение. Предварительная очистка отходов от органических примесей позволяет более эффективно и с меньшими капиталовложениями перерабатывать и хранить отходы на АЭС.

Оксалат-ионы являются одними из наиболее широко используемых комплексонов. Обычно для их окисления применяют перманганат калия в щелочной среде, что приводит к увеличению вторичных радиоактивных отходов. Другие окислители (H_2O_2 , ClO^- , BrO^- , азотная кислота при наличии катализаторов) оказались малоэффективными. Наиболее эффективно применение в качестве окислителя озона, обладающего по сравнению с другими более высокой окисляющей способностью $-2,07$ В против $1,77$ и $1,69$ В для H_2O_2 и MnO_4^- соответственно [1]. Кроме того, он эффективно окисляет органические вещества в растворах с высоким солевым фоном.

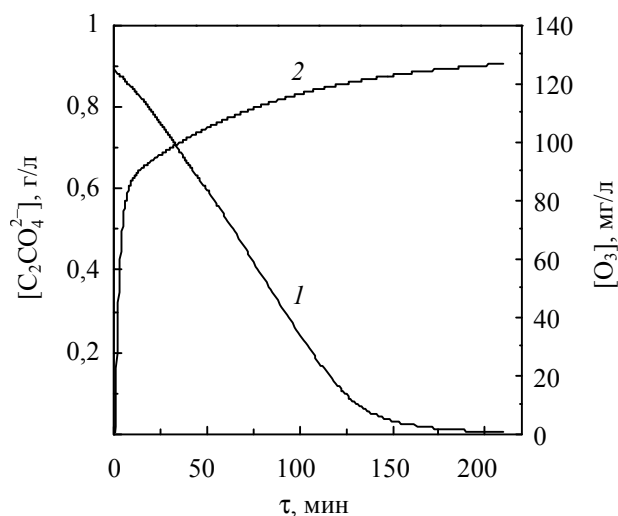
Настоящая работа посвящена изучению деструкции оксалат-ионов с помощью концентрированного озона в растворах, которые соответствуют по своему составу дезактивирующим, наиболее часто используемым при обработке загрязненного оборудования, а также методам активации окислительного процесса.

Экспериментальная часть. В работе использовали разработанные ООО «Лаборатория озоновых технологий» озонаторы нового поколения производительностью 10 г/ч, позволяющие получать высокую концентрацию озона (200 мг/л и более). Концентрация озона в озон-кислородной смеси составляла 180 мг/л, скорость подачи в реактор 2 мл/с. Концентрацию озона на выходе озонатора варьировали скоростью потока газа и напряжением, подаваемым

на электроды. Изменение концентрации в газовой фазе регистрировали с помощью оптического УФ-анализатора. Концентрацию озона в газе измеряли в кварцевых кюветах с длиной оптического пути $1,6$ мм. Процесс озонлиза проводили в реакторе объемом 400 см³ (отношение высоты к диаметру составляло $2:1$) с механической мешалкой (900 об./мин). При достижении такой частоты вращения мешалки отсутствует влияние скорости перемешивания на эффективность окисления. Концентрацию оксалат-иона определяли в соответствии с методикой [2]. Удельную активность растворов измеряли радиометрическим методом на установке «Гамма Плюс».

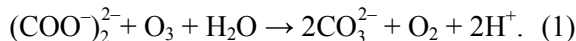
Результаты и их обсуждение. Первоначально внимание было уделено изучению деструкции оксалат-ионов в растворах с показателями pH, характерными для радиохимической практики (кислые и щелочные дезактивирующие растворы, щелочные воды спецпрачечных, кубовые остатки) [3, 4].

На рис. 1 видно, что оксалат-ион медленно окисляется озоном и основная его часть (примерно 95%) разлагается в течение 150 мин. Озонограмма, фиксирующая концентрацию озона на выходе из реактора, свидетельствует, что в



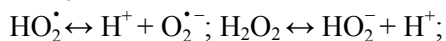
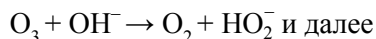
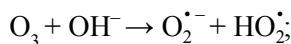
Р и с. 1. Зависимость разложения оксалат-иона от времени (1) и озонограмма окисления оксалат-иона (2) при $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1$ г/л, $T = 20^\circ\text{C}$, pH 9,9, расходе озон-кислородной смеси 2 мл/с, $[\text{O}_3] = 150$ мг/л

первые 3—4 мин раствор насыщается, затем наблюдается окисление оксалат-иона. С окончанием окислительной деструкции оксалат-иона концентрация озона в растворе не изменяется. Это свидетельствует, скорее всего, об одностадийности окисления по реакции

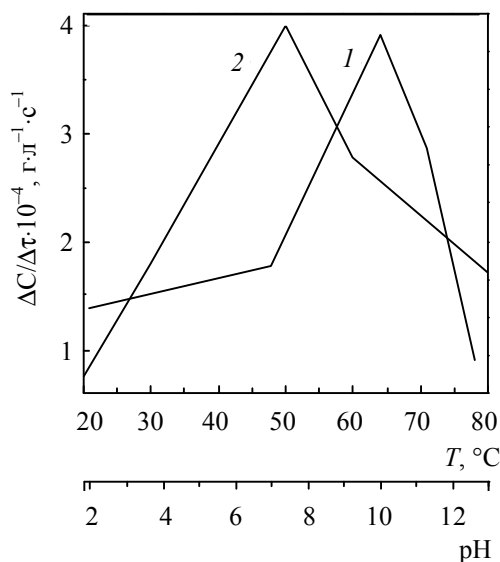


Скорость разложения оксалат-иона растет до pH 10 исходного раствора, затем наблюдаются ее некоторое (до pH 11,27) снижение и резкий спад при pH 12,57 (рис. 2, кривая 1).

Наблюдаемое влияние pH раствора на окисление оксалат-ионов связано с тем, что ионы OH^- катализируют разложение озона с образованием гидроксильных радикалов в соответствии с реакциями



т.е. гидроксильные ионы OH^- взаимодействуют с озоном с образованием радикалов $\text{OH}^{\cdot}$ и $\text{O}_2^{\cdot-}$. Эти радикалы вносят существенный вклад в последующее разложение оксалат-ионов. Скорость взаимодействия образовавшихся гидроксильных радикалов с оксалат-ионами $1 \cdot 10^7$ л/(моль·с)



Р и с. 2. Зависимость скорости окислительного разложения оксалат-иона озоном от pH раствора при $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1$ г/л, $T = 50$ °C, расходе озон-кислородной смеси 2 мл/с, $[\text{O}_3] = 150$ мг/л (1) и температуры при $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1$ г/л, pH 9,9 (2)

существенно выше его окисления озоном 0,04 л/(моль·с).

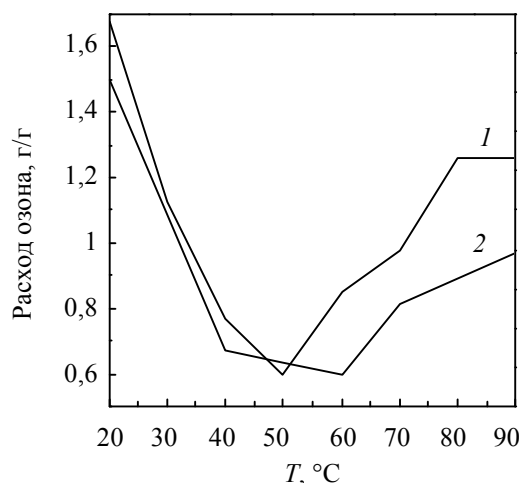
При повышении pH раствора выше 12 образуется устойчивый озонидный анион-радикал $\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_3^{\cdot-} + \text{HO}^{\cdot}$, а образующийся гидроксильный радикал диссоциирует по реакции $\text{OH}^{\cdot} \leftrightarrow \text{O}^{\cdot-} + \text{H}^+$, pK 11,8.

Обе образовавшиеся частицы менее реакционноспособны, чем гидроксильный радикал, и существенно медленнее окисляют оксалат-ионы.

Разложение оксалат-иона в щелочной среде зависит от температуры. Повышение температуры раствора до 50 °C значительно ускоряет окисление оксалата. Дальнейшее увеличение до 90 °C снижает скорость окисления. Таким образом, температурная зависимость окисления оксалата имеет максимум при 50 °C (см. рис. 2, кривая 2). Экстремальный характер зависимости от температуры связан с тем, что, несмотря на увеличение скорости реакции окисления, согласно закону Аррениуса стационарная концентрация озона в растворе убывает с ростом температуры вследствие уменьшения его растворимости в водных растворах [5]. Поэтому повышение скорости реакции за счет роста температуры компенсируется уменьшением в 8—10 раз концентрации окислителя в растворе.

Установлено, что скорость разложения оксалат-ионов увеличивается прямо пропорционально (в 9 раз) при росте концентрации озона от 20 до 180 мг/л. Таким образом, применение концентрированного озона позволяет значительно ускорить разложение оксалат-ионов.

Исследованиями установлен расход озона на окислительное разрушение оксалат-иона при разной температуре раствора (рис. 3, кривая 1). Минимальный расход наблюдается при 50 °C и составляет $0,6 \pm 0,1$ г O_3 на 1 г оксалата, или $1,1 \pm 0,1$ моль O_3 на моль оксалата. Такой расход соответствует стехиометрии реакции (1). Разложение щавелевой кислоты при pH 2,2 аналогично закономерностям, полученным для pH 10 при оптимальной температуре окислительной деструкции 60 °C. Минимальный расход озона на окислительное разрушение щавелевой кислоты наблюдается при 60 °C и составляет $0,62 \pm 0,1$ г O_3 на 1 г оксалата, или $1,1 \pm 0,1$ моль O_3 на моль оксалата (см. рис. 3, кривая 2).



Р и с. 3. Зависимость расхода озона на окисление от температуры при $[C_2O_4^{2-}] = 1$ г/л, $T = 20$ °C, расходе озон-кислородной смеси 2 мл/с, $[O_3] = 150$ мг/л, pH 9,9 (1), 2,2 (2)

В жидких радиоактивных отходах одной из наиболее часто встречающихся солей является нитрат натрия. Как показали исследования, повышение концентрации нитрата натрия до 400 г/л увеличивает время разложения оксалат-иона в 3 раза. Однако даже в этом случае концентрированный озон и повышенная температура позволяют проводить процесс в технологически оправданные сроки.

Разработанные методы окислительного разложения органических комплексонов и выделения радионуклидов из водных сред были опробованы на реальных жидких отходах установки УРБ-8 (МосНПО «Радон») удельной активностью $1,2 \cdot 10^5$ Бк/л и солесодержанием 230 г/л. Оценка разложения комплексонов была проведена по изменению степени осаждения цезия с осадками ферроцианида никеля в зависимости от количества поданного в раствор озона (см. таблицу). Коэффициент очистки концентрата установки УРБ-8 от ^{137}Cs на осадке ферроцианида никеля в отсутствие комплексонов составляет 65. Количество озона, расходуемого на разложение органических комплексонов в 1 л раствора концентрата, составило 1,2 г. Приведенные в таблице результаты показывают, что обработка концентрата установки УРБ-8 озоном

Зависимость коэффициента очистки концентрата установки УРБ-8 от ^{137}Cs от времени озонирования

Время озонирования, мин	Удельная активность ^{137}Cs , Бк/л	Коэффициент очистки
0	5200	1
10	520	10
20	220	24
30	140	37
40	104	50
50	95	55
60	87	60
70	85	61

в количестве 1,2 г/л позволяет устранить негативное влияние комплексонов на соосаждение цезия с осадком ферроцианида никеля.

Таким образом, эксперименты подтверждают возможность интенсификации окисления органических соединений компонентов жидких радиоактивных отходов путем изменения концентрации озона в озон-кислородной смеси, pH и температуры. Они являются обоснованием режимов оптимизации очистки жидких радиоактивных отходов и способствуют эффективному обращению с ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1977. 376 с.
2. Draganich Z. The spectrophotometric determination of some organic acids with copper benzidine. — Anal. Chim. Acta, 1963, v. 28, p. 394—397.
3. Ампелогова Н.И., Симановский Ю.М., Трапезников А.А. Дезактивация в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1982. 256 с.
4. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
5. Ершов Б.Г., Панич Н.М., Селиверстов А.Ф. Растворимость озона в концентрированных водных растворах солей. — Журн. прикл. химии, 2007, т. 80, № 11, с. 1787—1790.

Поступила 17.12.10

В окончательной редакции 29.06.12