

На правах рукописи

Лагунова Юлия Олеговна

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЗОНА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ДЛЯ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОНОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ
РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

Специальность 02.00.14 – радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук А.Ф.Селиверстов

Научный консультант: доктор химических наук, профессор, член -
корреспондент РАН Б.Г.Ершов

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Перевалов Сергей Анатольевич
(ГЕОХИ РАН)
доктор химических наук
Ананьев Алексей Владиленович
(ИФХЭ РАН)

Ведущая организация: Московский Государственный Университет
им. М.В.Ломоносова

Защита состоится “17” мая 2012 года в _____ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.264.02 по присуждению ученой степени
кандидата наук в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН) по адресу: 119991 Москва,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, конференц-зал, телефон для справок: 955-46-
41.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы (ИОНХ РАН, Москва, Ленинский проспект, 31).

Автореферат разослан “ _____ “ _____ 2012г.

Просим отзывы направлять по адресу: sovet@phyche.ac.ru

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Н.П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. При дезактивации оборудования, а также при работе спецпрачечных образуются значительные объемы растворов, загрязненных радиоактивными элементами. В настоящее время на АЭС накоплены десятки миллионов кубометров жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и резерв их хранилищ практически исчерпан. Поэтому актуальной задачей является разработка новых высокоэффективных методов и технических средств очистки отходов.

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

Цель работы. Основная цель настоящей работы заключалась в разработке научных основ технологии окислительного и фотоокислительного разложения органических комплексонов, присутствующих в ЖРО, позволяющей упростить переработку радиоактивных отходов. Особое внимание при этом уделялось разработке и изучению методов активации окислительных процессов, возможность не только повысить эффективность их протекания, но и минимизировать энергозатраты, а также обеспечить их экологичность.

В соответствии с этим были сформулированы и решены следующие конкретные задачи:

- изучить возможность окислительного (O_3 , H_2O_2) и фотоокислительного ($УФ/H_2O_2$) разложения комплексонов (ЭДТА, оксалат-ионов);
- установить влияние различных факторов (рН-среды, температуры, концентрации озона и др.) на эффективность процесса разложения комплексонов;
- подобрать оптимальные условия проведения процесса на реальных ЖРО.

Научная новизна.

- впервые систематически изучен озонолиз ЭДТА, оксалат-ионов в щелочных растворах;
- разработаны научные основы технологии окислительного разложения органических комплексонов концентрированным озоном и методы его активации;
- проведены исследования окислительного разложения комплексонов в реальных растворах и продемонстрирована возможность последующего выделения радионуклидов кобальта;
- исследована возможность фотоокислительного разрушения органических комплексонов и их комплексов с радиоактивными элементами и определены параметры процесса.

Практическая значимость.

Практическая значимость работы определяется, прежде всего, тем, что проведенные исследования позволили предложить эффективную технологию очистки кубовых остатков и дезактивационных растворов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались: на Пятой международной научно-технической конференции «Обращение с радиоактивными отходами», г. Москва,

2005 г., Международном рабочем семинаре «Мембранные беседы – 2006», г. Санкт – Петербург, 2006 г., Московской конференции – конкурсе молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2008», г. Москва, 2008 г., Московской конференции – конкурсе молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2009», г. Москва, 2009 г., на Шестой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2009», г. Истра, 2009 г., на Международной конференции «Акватех 2010», 3-6 июня 2010 г., г. Москва, на Четвертой российской молодежной школе по радиохимии и ядерным технологиям, 6 – 10 сентября 2010 г., г. Озерск, Московской конференции – конкурсе молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2010». В 2010 году научная работа Лагуновой Ю.О. стала призером конкурса «Инновация-2010».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 печатных работы в журналах рекомендованных ВАК, 10 тезисов в сборниках докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 112 наименований. Работа изложена на 158 страницах печатного текста, включает 74 рисунка и 16 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и цель исследований, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Литературный обзор (Глава 1).

В обзоре рассмотрены различные пути формирования ЖРО, их виды, радионуклидный состав. Приведены типы и составы дезактивационных растворов, являющихся основными источниками комплексообразующих соединений (главным образом, ЭДТА, оксалат-ионов).

Рассмотрены и проанализированы методы переработки ЖРО, как традиционные (термические, сорбционные, мембранные), основанные на очистке растворов от радионуклидов, так и связанные с предварительным удалением органических веществ (окисление озоном, электрохимическая деструкция, АОР's технологии). Представлены механизмы их протекания.

Проанализированы данные по влиянию комплексообразующих веществ на процессы очистки ЖРО. Показано значительное влияние комплексообразователей на процесс выделения радионуклидов из растворов.

Данные литературного обзора показывают, что в настоящее время наиболее перспективным способом обезвреживания ЖРО является селективное сорбционное извлечение радионуклидов из растворов. Однако, на данный процесс существенное влияние оказывают наличие в ЖРО комплексообразователей.

Анализ литературных данных и имеющийся практический опыт убеждают нас в том, что наиболее эффективным способом для удаления комплексонов является окислительное разложение. Но, несмотря на большое число публикаций, следует, однако, признать очевидным и тот факт, что недостаточно полно изучены способы устранения негативного влияния комплексонов на процесс сорбции, особенно в приложении проблем радиохимии.

На основе проведенного анализа литературных данных определены основные направления исследований, обосновывается необходимость изучения процессов разложения комплексонов и возможностей управления скоростью этого процесса.

В экспериментальной части (**Глава 2**) представлены сведения об основных химических реагентах, используемых в работе, методах химического анализа и условиях проведения экспериментов.

Глава 3 посвящена изучению окислительного разложения ЭДТА в водных растворах различными методами.

Поскольку использование ультрафиолетового (УФ) излучения для активации процессов окислительного разложения органических соединений в водных растворах является технически достаточно легко осуществимым и экологически чистым методом, изучена возможность разложения ЭДТА в водных растворах комбинированным методом - действием УФ-излучения в присутствии пероксида водорода (УФ/Н₂O₂).

В основе комбинированного метода фотоокисления (УФ/Н₂O₂) лежит идея жидкофазного цепного окисления веществ гидроксильными радикалами $\cdot\text{OH}$, которые возникают при действии УФ-излучения на водные растворы Н₂O₂:



Разложение ЭДТА и его комплекса с ⁶⁰Со в щелочных растворах под действием импульсного УФ-излучения в присутствии Н₂O₂.

Разложение ЭДТА пероксидом водорода в «темновых» условиях (т.е. без УФ-излучения) протекает с низкой скоростью – степень разложения составляет примерно 96% за 70 часов. Разложение ЭДТА под действием импульсного УФ-излучения происходит с низкой эффективностью (рисунок 1, кривая 1).

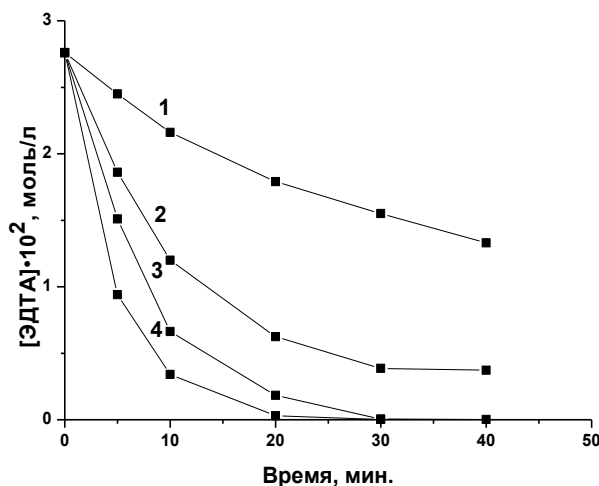


Рис. 1. Разложение ЭДТА ($[\text{ЭДТА}] = 2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\text{pH} = 10,0$) под действием УФ-излучения в присутствии Н₂O₂ (моль/л): 1 – 0; 2 – $8,8 \cdot 10^{-2}$; 3 – $15,0 \cdot 10^{-2}$; 4 – $26,0 \cdot 10^{-2}$.

Присутствие Н₂O₂ значительно ускоряет разложение (рисунок 1, кривые 2-4). Необходимо отметить, что при недостатке пероксида водорода наблюдается совмещение двух процессов: на начальном участке протекает окислительное разложение ЭДТА за счет распада Н₂O₂, а на конечном, вследствие полного разложения Н₂O₂, процесс связан с разложением ЭДТА под действием УФ-излучения.

Оптимальные соотношения $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{ЭДТА}]$ для практически полного разложения ЭДТА ($\geq 99\%$) при различных исходных концентрациях реагентов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость оптимального отношения $[H_2O_2]:[ЭДТА]$ от концентрации ЭДТА.

$[ЭДТА] \cdot 10^3$, моль/л	$[H_2O_2]:[ЭДТА]$ $M_{H_2O_2}/M_{ЭДТА}$	Время разложения ЭДТА (~100%), мин.
28,0	5,5	30
21,0	8,5	25
9,6	9,2	15
2,4	12,4	7
0,3	19,8	2,5

На основании представленных в таблице данных, можно сделать вывод о том, что оптимальное соотношение $[H_2O_2]:[ЭДТА]$ для разложения ЭДТА ($\geq 99\%$) при УФ-воздействии, составляет примерно 10-20:1 (для обычно применяемых концентраций ЭДТА в дезактивирующих растворах – $3,0 \cdot 10^{-4}$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л). При последующем увеличении отношения $[H_2O_2]:[ЭДТА]$ скорость процесса не увеличивается, несмотря даже на значительный рост концентрации H_2O_2 . Скорее всего, это связано с тем, что при повышении концентрации H_2O_2 все большее количество образующихся радикалов $\cdot OH$ предпочтительно взаимодействуют с H_2O_2 ($k=4,5 \cdot 10^7$ л/моль·с), а не с ЭДТА.

Разложение ЭДТА в щелочных водных растворах в присутствии пероксида водорода при УФ-излучении приводит к уменьшению значения pH от 10 до 7-8. Это вызвано окислением ЭДТА с последовательным образованием солей карбоновых кислот: иминодиуксусной кислоты, глицинатов, оксаматов, глиоксалатов, оксалатов, формиатов и далее неорганических продуктов разложения: двуокиси углерода, ионов аммония, нитритов, нитратов и цианатов.

Одной из наиболее сложных задач переработки ЖРО является очистка от ^{60}Co растворов, содержащих ЭДТА. Это связано с тем, что кобальт с ЭДТА образует очень прочный комплекс (логарифм константы устойчивости комплекса $[Co(II)-ЭДТА]$ равен 16,3, а для $Co(III)$ - 40,6). Поэтому для очистки ЖРО необходимо практически полное окисление ЭДТА. Проведенные исследования показали, что оптимальным отношением $[H_2O_2]:[Co(II)-ЭДТА]$ для разложения комплекса является ~47:1.

При использовании данного соотношения проведены исследования разложения комплекса кобальта с ЭДТА с использованием микроколичеств радиоактивного ^{60}Co . Зависимость коэффициента очистки раствора ЭДТА от ^{60}Co от времени УФ-излучения представлена на рисунке 2.

Начиная с 60 минут, наблюдается выделение гидроксида кобальта (III) из раствора и, одновременно, происходит очистка раствора от ^{60}Co (рост $K_{оч}$) в результате его соосаждения с $Co(OH)_3$. Коэффициент очистки к моменту времени 90 минут составил 90 ± 5 и, далее, увеличивался значительно медленнее. Данный факт объясняется, скорее всего, недостаточной эффективностью осаждения гидроксида кобальта из раствора.

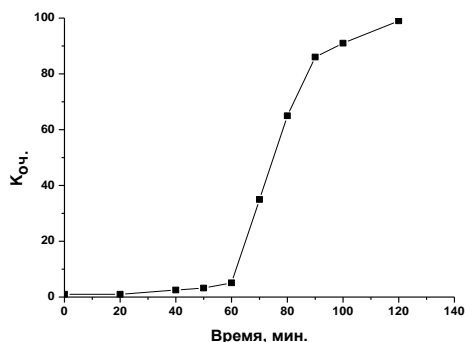


Рис. 2. Зависимость коэффициента очистки раствора ЭДТА от ^{60}Co от времени УФ-излучения. Раствор: $[\text{ЭДТА}] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Co}^{2+}] = 3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, активность ^{60}Co 1200 Бк/л, $\text{pH} = 10,0$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Co-ЭДТА}] = 47:1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Присутствие нитратов в водных растворах существенно затрудняет разложение ЭДТА в УФ/ H_2O_2 -процессе. Это вызвано тем, что в этих условиях оптическая полоса поглощения нитратов перекрывает полосу поглощения пероксида водорода. Это обстоятельство затрудняет (существенно замедляет) реализацию процесса образования гидроксильных радикалов по реакции 1.

Установлено, что уже при концентрации нитрат-ионов $5,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л (средняя для трапных вод) степень разложения ЭДТА уменьшается в 50 раз (2 %).

УФ/ H_2O_2 процесс может быть использован, главным образом, для очистки сточных вод спецрабочных, поскольку в них практически отсутствуют нитрат-ионы.

Разложение ЭДТА озоном.

Озон является одним из наиболее удобных окислительных агентов. Он имеет высокий окислительный потенциал, разлагается с образованием кислорода и его применение не приводит к образованию вторичных отходов. Однако, ему присущи и ряд недостатков, основными из которых, являются относительно низкое содержание озона в озono-кислородной смеси (ОКС) и относительно низкая растворимость в воде. Эффективность окисления озоном органических веществ можно повысить, увеличив концентрацию озона в ОКС. В последние годы разработаны методы и оборудование, позволяющие производить озон с его концентрацией в ОКС в 2-3 раза выше, чем обычно, что позволяет значительно ускорить процессы окислительного разложения органических комплексонов.

Разложение ЭДТА озоном представлено на рисунке 3. Основная часть ЭДТА (примерно 95 %) разлагается в течение первых 20 мин.

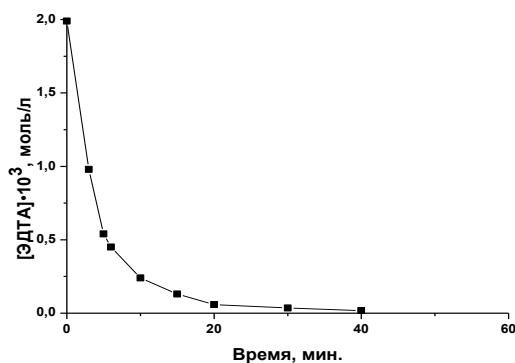


Рис. 3. Разложение ЭДТА озоном ($[\text{ЭДТА}] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{pH} = 10,0$, расход ОКС 2,0 мл/с, $[\text{O}_3] = 3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$).

На кривой озонирования (рисунок 4) наблюдаются два участка потребления озона: быстрый, примерно первые 20-30 мин, и медленный, последующие 30 -50 мин. Быстрый процесс соответствует окислительному разложению основной части ЭДТА (примерно 95 %) и первого продукта разложения – иминодиуксусной кислоты, имеющих близкие константы скорости реакции с озоном ($3,2 \cdot 10^6$ и $2,8 \cdot 10^6$ л/моль·с, соответственно).

Медленная стадия процесса соответствует взаимодействию озона с продуктами более глубокого разложения ЭДТА - глиоксалевой кислотой, формальдегидом и, далее со щавелевой и муравьиной кислотами, имеющими существенно более низкие константы скорости реакций, чем для ЭДТА (1,9, 0,1, 0,04 и 100,0 л/моль·с, соответственно).

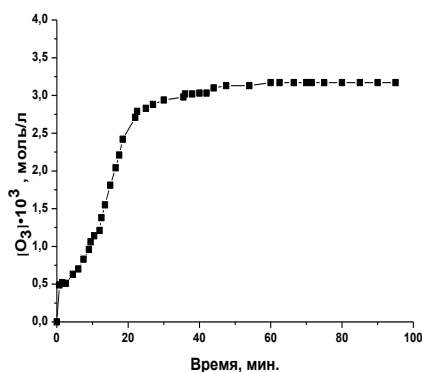


Рис. 4. Озонограмма разложения ЭДТА ($[\text{ЭДТА}] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{pH} = 10,0$, расход ОКС 2,0 мл/с, $[\text{O}_3] = 3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$).

Количество озона, затраченное на разложение 1 моля ЭДТА, составляет примерно $10,5 \pm 0,2$ моля.

Одним из методов активации процессов окисления озоном является повышение pH растворов. На рисунке 5 представлена зависимость скорости разложения ЭДТА озоном от величины pH раствора.

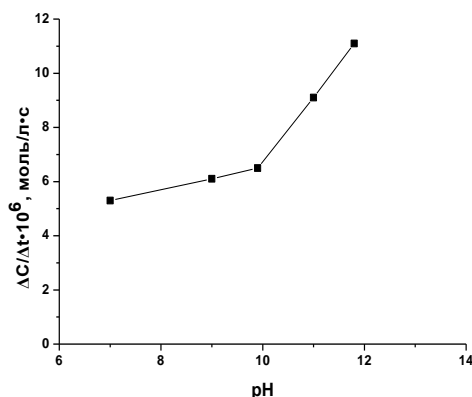
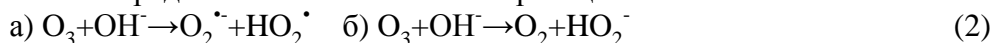


Рис. 5. Зависимость скорости разложения ЭДТА озоном ($[\text{ЭДТА}] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, расход ОКС 2,0 мл/с, $[\text{O}_3] = 3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$) от величины pH растворов: 1 – 7,0; 2 – 9,0; 3 – 10,0; 4 – 11,0, 5 – 12,0.

Установлено, что увеличение pH выше 10 заметно ускоряет разложение ЭДТА. Это связано с тем, что ионы OH^- катализируют разложение озона с образованием гидроксильных радикалов в соответствии с реакциями:

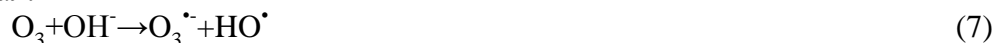


и далее

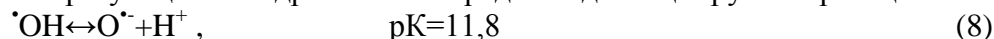


Т.е. гидроксильные ионы OH^- взаимодействуют с озоном с образованием радикалов OH^{\cdot} и $\text{O}_2^{\cdot-}$. Эти радикалы вносят существенный вклад в последующее разложение ЭДТА. Скорость взаимодействия образовавшихся гидроксильных радикалов с ЭДТА существенно выше ($4,8 \cdot 10^9$ л/моль·с), чем его окисление озоном ($3,2 \cdot 10^6$ л/моль·с).

Известно, что при $\text{pH} > 12$ образуется достаточно устойчивый озонидный анион-радикал:



а образующийся гидроксильный радикал диссоциирует по реакции:



Обе образовавшиеся частицы менее реакционноспособны, чем гидроксильный радикал. Однако, мы наблюдаем, увеличение скорости окисления, откуда следует, что образовавшийся анион-радикал достаточно активен для окисления ЭДТА.

Поскольку константа скорости реакции озона с ЭДТА велика и составляет $3,2 \cdot 10^6$ л/моль·с, то лимитирующей стадией скорости разложения является насыщение раствора озоном, которое ограничено количеством озono-кислородной смеси, непрерывно подаваемой в реактор.

Вследствие этого, наблюдаемая скорость окислительного разложения ЭДТА практически не должна зависеть от температуры. Проведенные исследования показали, что вышеприведенное предположение, в диапазоне $20-60$ °С соответствует действительности.

Данный факт характерен для гетерогенных реакций в том случае, если скорость диффузии реагентов к поверхности раздела фаз меньше скорости их химического превращения.

Одним из наиболее простых, но в тоже время эффективных, способов ускорения процесса разложения комплексона озоном является увеличение концентрации окислителя.

При увеличении концентрации озона от $4,2 \cdot 10^{-4}$ до $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л скорость разложения ЭДТА возрастает прямо пропорционально в 11,0 раза (рисунок 6).

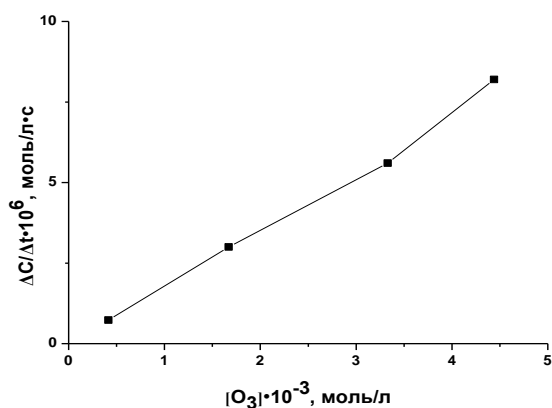


Рис. 6. Зависимость скорости разложения ЭДТА озоном ($[\text{ЭДТА}] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{pH} = 10,0$, расход ОКС 2,0 мл/с, $T = 20$ °С) при различных концентрациях озона (моль/л): 1 – $4,2 \cdot 10^{-4}$; 2 – $1,7 \cdot 10^{-3}$; 3 – $3,3 \cdot 10^{-3}$; 4 – $4,4 \cdot 10^{-3}$.

Поскольку одним из основных компонентов жидких радиоактивных отходов является нитрат натрия, было изучено его влияние на процесс окислительного разложения ЭДТА.

Установлено, что увеличение концентрации нитрата натрия до 3,5 моль/л приводит к существенному замедлению процесса разложения ЭДТА (скорость разложения линейно снижается в 4 раза). Снижение скорости разложения ЭДТА озоном при увеличении содержания нитратов объясняется снижением растворимости озона в солевых растворах.

Другим соединением, содержащимся в кубовых остатках в значительных количествах, является тетраборат натрия (в кубовых остатках реакторов ВВЭР). Скорость разложения ЭДТА также линейно снижается с увеличением концентрации тетрабората натрия, как и от концентрации нитрата натрия. При концентрации тетрабората 0,4 моль/л, скорость разложения снижается в 2,4 раза.

Разложение комплекса [Co (II)-ЭДТА]. Выделение ^{60}Co .

Зависимость коэффициента очистки раствора ЭДТА от ^{60}Co от времени озонлиза представлена на рисунке 7.

Коэффициент очистки при использовании озона с концентрацией $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в ОКС к моменту времени 120 минут (кривая 1) составил 105 ± 5 . Для достижения такого же коэффициента очистки при использовании ОКС с концентрацией озона $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л потребовалось время 210 мин (кривая 2).

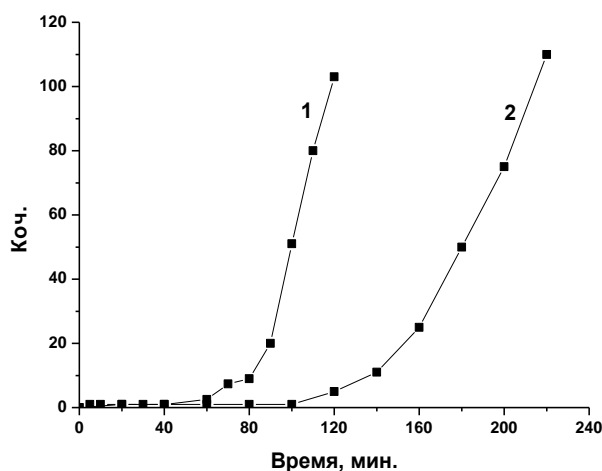


Рис. 7. Зависимость коэффициента очистки раствора ЭДТА от ^{60}Co от времени озонлиза ($[\text{ЭДТА}] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Co}^{2+}] = 3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, активность ^{60}Co 1000 Бк/л, расход ОКС 2,0 мл/с, рН=10,0 Т=20°C) при концентрациях озона в ОКС (моль/л): 1 - $3,1 \cdot 10^{-3}$; 2 - $1,7 \cdot 10^{-3}$.

Поскольку одной из задач работы являлось изучение выделения кобальта из кубовых остатков, были проведены исследования окислительного разложения комплекса [Co(II)-ЭДТА] в растворе, имитирующем по составу кубовый остаток Курской АЭС с реактором типа ВВЭР.

Результаты экспериментов приведены в таблице 2 и на рисунке 8.

Таблица 2. Зависимость коэффициента очистки раствора ЭДТА от ^{60}Co от времени озонирования кубового остатка АЭС. (Состав кубового остатка (моль/л): NaNO_3 -3,5; KNO_3 -0,4; ЭДТА- $3,0 \cdot 10^{-3}$, $\text{pH}=11,0$, удельная активность радионуклида ^{60}Co $4,0 \cdot 10^5$ Бк/л).

Время озонирования, час	0	1	2	3	4	5	6	7	8	0 ^{*)}
$K_{\text{оч}}$	1,1	1,2	1,8	3,1	-	11,8	88,1	118,0	209,0	210,0
pH	10,8	9,0	8,3	8,2	-	7,9	7,9	8,0	7,4	10,90

*)- осаждение из раствора, не содержащего ЭДТА

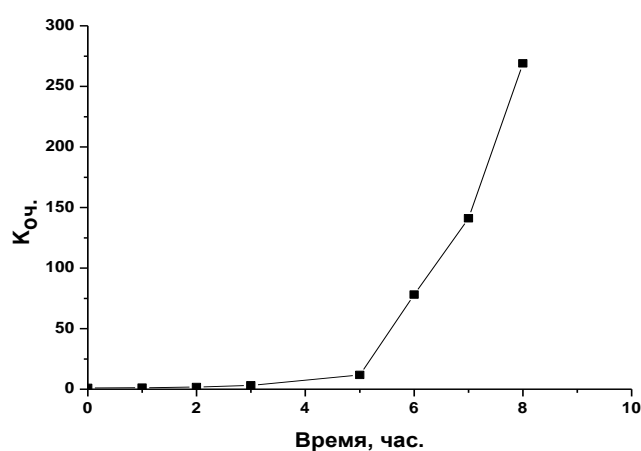


Рис. 8. Зависимость коэффициента очистки кубового остатка от ^{60}Co от времени озонирования ($[\text{ЭДТА}]=3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{NaNO}_3]=3,5$ моль/л, активность ^{60}Co $4,0 \cdot 10^5$ Бк/л, расход ОКС 2,0 мл/с, $[\text{O}_3]=3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=20^\circ\text{C}$).

Представленные результаты показывают, что практически полное разложение ЭДТА наступает после 8 часов озонирования ($K_{\text{оч}} = 209 \pm 5$). Количество озона на окислительное разложение составило $30,0 \pm 2,0$ моль O_3 /моль ЭДТА.

Для достижения коэффициента очистки 105 в низкосолевым растворе потребовалось 2 часа (рисунок 8). Для достижения такого же коэффициента очистки в кубовом остатке потребовалось 6,5 часов, то есть примерно в 3 раза больше, что объясняется снижением растворимости озона в растворе нитрата натрия (3,5 моль/л) также примерно в 3 раза.

Глава 4 посвящена окислительному разложению оксалат-ионов в водных растворах. Щавелевая кислота широко используются в радиохимической промышленности, как для целей дезактивации оборудования, так и в других технологических процессах. Содержание кислоты в ЖРО обычно достигает сотен миллиграмм, а в ряде случаев (кубовые остатки) десятков грамм в литре.

Разложение оксалат-ионов в щелочных растворах под действием импульсного УФ-излучения в присутствии H_2O_2 .

Фотоокислительное разложение оксалат-ионов ускоряется при внесении в раствор H_2O_2 в тем большей степени, чем выше концентрация пероксида и достигает предельного значения при содержании H_2O_2 примерно $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рисунок 9).

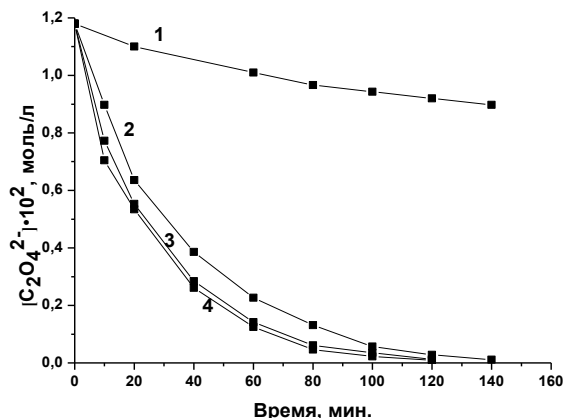


Рис. 9. Разложение оксалат-ионов ($[C_2O_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $pH = 10,0$) под действием УФ-излучения в присутствии H_2O_2 (моль/л): 1 – 0; 2- $1,5 \cdot 10^{-2}$; 3- $3,0 \cdot 10^{-2}$; 4- $5,9 \cdot 10^{-2}$.

Было установлено оптимальное соотношение $[H_2O_2]:[C_2O_4^{2-}]$ для проведения процесса фотоокислительного разложения (таблица 3).

Таблица 3. Зависимость оптимального отношения $[H_2O_2]:[C_2O_4^{2-}]$ от концентрации оксалат-ионов в растворе.

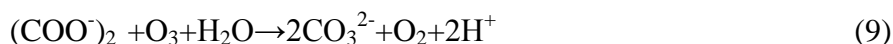
$[C_2O_4^{2-}] \cdot 10^3$, моль/л	$[H_2O_2]:[C_2O_4^{2-}]$ $M_{H_2O_2}/M_{C_2O_4^{2-}}$	Время разложения $C_2O_4^{2-}$ (~100%), мин.
11,4	1,1	120
5,7	2,2	45
1,1	3,2	20

На основании представленных в таблице 3 данных, можно сделать вывод о том, что оптимальное соотношение $[H_2O_2]:[C_2O_4^{2-}]$ для разложения $C_2O_4^{2-}$ ($\geq 99\%$) при УФ - излучении составляет примерно 1,1-3,2:1 (для обычно применяемых концентраций $C_2O_4^{2-}$ в дезактивирующих растворах необходимая концентрация H_2O_2 оказывается равной примерно $(11,4- 1,1) \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Разложение оксалат-ионов озоном.

На рисунке 10 представлена зависимость изменения концентрации оксалат-ионов и озона на выходе из реактора от времени процесса озонирования. Оксалат-ион разлагается озоном на 95 % в течение 150 мин.

Из сравнения представленных на графике данных следует, что с окончанием окислительного разложения оксалат-ионов прекращается изменение концентрации озона. Данный факт, скорее всего, свидетельствует об одностадийности процесса разложения в соответствии со стехиометрией реакции:



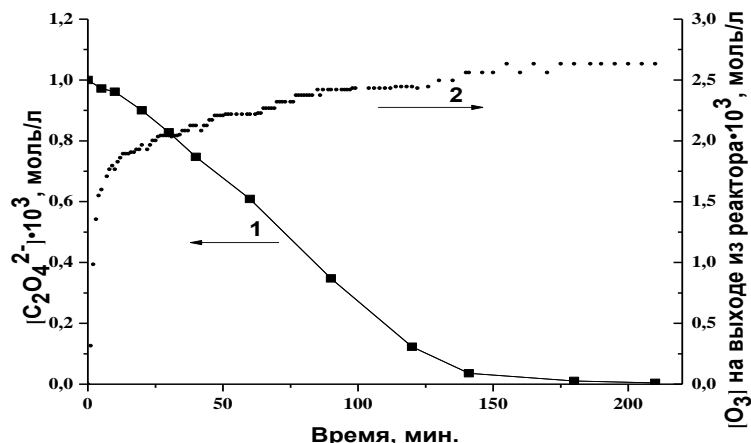


Рис. 10. Разложение оксалат-иона озонем (1) и озонограмма процесса окислительного разложения (2) ($[C_2O_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 20$ °C, $pH = 10,0$, расход ОКС 2,0 мл/с, $C_{O_3} = 3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Зависимость разложения оксалат-ионов от pH раствора носит экстремальный характер (рисунок 11). Это связано с тем, что при повышении pH активируется процесс образования гидроксильных радикалов в соответствии с реакциями (3 – 7). Эти радикалы вносят существенный вклад в разложение оксалат-ионов, поскольку скорость их взаимодействия с оксалат – ионами существенно выше ($1,0 \cdot 10^7$ л/моль·с), чем скорость взаимодействия с озонем (0,04 л/моль·с).

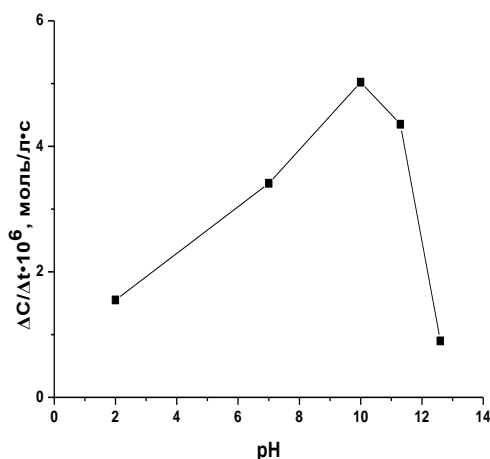


Рис. 11. Зависимость скорости разложения оксалат-ионов озонем ($[C_2O_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, расход ОКС 2 мл/с, $[O_3] = 3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 50$ °C) от величины pH раствора: 1 – 2,0; 2 – 7,0; 3 – 10,0; 4 – 11,3; 5 – 12,6.

Значительное снижение разложения оксалат-ионов при повышении $pH > 12$ связано с тем, что при этих условиях (как отмечалось выше) образуются анион-радикалы $O_3^{\cdot -}$ и $O^{\cdot -}$. Обе образовавшиеся частицы менее реакционноспособны, чем гидроксильный радикал и они существенно медленнее окисляют оксалат-ионы.

Зависимость скорости разложения оксалат-ионов озонем от температуры имеет экстремальный характер. До 50 °C происходит заметное возрастание скорости разложения, однако при дальнейшем повышении температуры обнаруживается снижение скорости процесса разложения (рисунок 12).

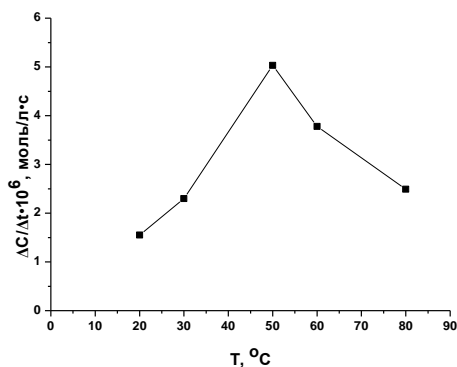


Рис. 12. Зависимость скорости разложения оксалат-ионов озонот ($[C_2O_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, расход ОКС 2 мл/с, $[O_3] = 3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) от температуры.

Экстремальный характер зависимости от температуры связан, по-видимому, с тем, что, несмотря на увеличение скорости реакции окисления, в соответствии с законом Аррениуса, стационарная концентрация O_3 в растворе убывает с ростом температуры, вследствие уменьшения его растворимости в водных растворах. Поэтому, повышение скорости реакции за счет роста температуры компенсируется уменьшением в 8 - 10 раз концентрации растворенного озона в растворе.

Для оксалат-ионов в отличие от ЭДТА обнаруживается отчетливый эффект увеличения скорости разложения с повышением температуры. Это вызвано тем, что константа скорости реакции O_3 с $C_2O_4^{2-}$ очень мала и составляет всего 0,04 л/моль·с - и она на много порядков меньше значения константы скорости реакции O_3 с ЭДТА ($3,2 \cdot 10^6$ л/моль·с). Вследствие этого, если для ЭДТА лимитирующей стадией взаимодействия с озонот является его инжекция в раствор, то для $C_2O_4^{2-}$ процесс окисления уже лимитируется «физико-химическими» стадиями – диффузией реагентов или химическим актом.

Установлены количества озона на окислительное разложение 1 моль оксалат-ионов при различной температуре раствора (рисунок 13). Видно, что зависимость количества озона на окислительное разложение оксалат-ионов от температуры имеет минимум при 50 °C. Количество озона на разложение при этих условиях составляет $1,1 \pm 0,1$ моль O_3 на моль оксалата.

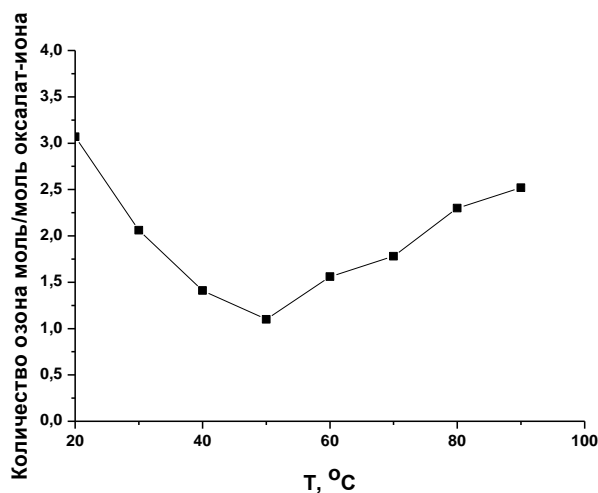


Рис. 13. Зависимость количества озона на разложение 1 моля оксалат-иона от температуры (pH=10,0, расход ОКС 2,0 мл/с, $[O_3] = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Изучено разложение щавелевой кислоты при $\text{pH}=2,2$ при различных температурах. Наблюдаемые закономерности аналогичны закономерностям, описанным ранее для $\text{pH}=10$.

Установлены количества озона на окислительное разрушение 1 моля щавелевой кислоты при различных температурах проведения окислительного процесса (рисунок 14). Показано, что зависимость количества озона на разложение щавелевой кислоты имеет минимум при 40 - 60 °С. Количество озона, расходуемое на разложение на моль щавелевой кислоты при 60°С, составляет $1,1 \pm 0,1$ моль O_3 на моль щавелевой кислоты, т.е. такое же, что и для щелочных растворов. То есть, и в кислой среде щавелевая кислота окисляется озоном в соответствии со стехиометрией реакции (9).

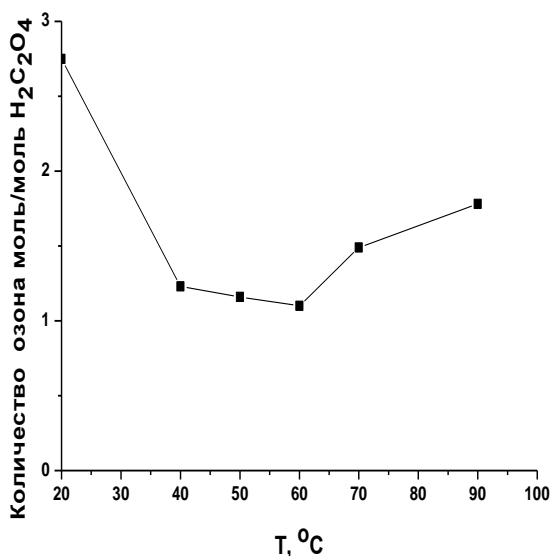


Рис. 14. Зависимость количества озона на разложение 1 моля щавелевой кислоты от температуры ($\text{pH}=2,2$, расход OKC 2,0 мл/с, $[\text{O}_3]=3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Установлено, что скорость разложения оксалат-ионов увеличивается прямо пропорционально в 8,6 раза при увеличении концентрации озона в 9 раз. Таким образом, как и в случае разложения ЭДТА, применение концентрированного озона позволяет значительно ускорить процесс разложения оксалат-ионов.

Установлено, что увеличение концентрации нитрата натрия до 4,7 моль/л приводит к увеличению времени разложения оксалат - ионов в 3 раза. Также, как это имело место в случае окислительного разложения ЭДТА озоном, обнаруженный эффект снижения скорости процесса разложения оксалат-ионов можно, скорее всего, связать со снижением растворимости озона в растворе с высоким содержанием соли.

Однако, следует особо отметить, что даже при высоком содержании солей в результате применения концентрированного озона и повышенных температур, как это было показано ранее, процесс разложения оксалат-ионов можно осуществить в технологически оправданные сроки (4-5 часов).

Глава 5 посвящена исследованию разложения комплексонов в жидких радиоактивных растворах.

Разработанные в процессе выполнения настоящей работы методы окислительного разложения органических комплексонов и выделения радиоактивных изотопов из водных сред были опробованы на реальных жидких радиоактивных растворах, полученных от ГУП МосНПО «Радон». Составы объединенного регенерата ионообменных колонн и концентрата с установки УРБ-8 представлены в таблице 4.

Таблица 4. Паспортные характеристики ЖРО.

Описание РАО	Радионуклидный состав и активность, Бк/л	Солесодержание, г/л
Объединенный регенерат	$^{137}\text{Cs} - 2,3 \cdot 10^3$ $^{60}\text{Co} - 2970$	46,5
Концентрат с установки УРБ-8	$^{137}\text{Cs} - 1,2 \cdot 10^5$ $^{60}\text{Co} - 1970$	230,0

После озонирования ЖРО, радиоактивный кобальт соосаждался с гидроксидом железа и определялась активность раствора. Полученные результаты представлены в таблице 5 и на рисунке 15.

Таблица 5. Изменение активности объединенного регенерата в зависимости от времени озонирования.

Время озонирования, мин.	Активность ^{60}Co (А), Бк/л	Коэффициент очистки, $K_{\text{оч}}$
0	2970	1
10	11,0	270
20	5,0	594
30	< 3,0	> 990

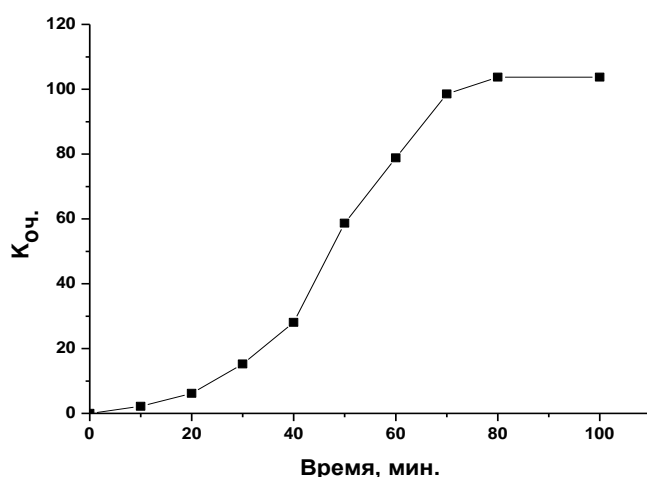


Рис. 15. Зависимость коэффициента очистки концентрата с установки УРБ-8 МосНПО «Радон» от ^{60}Co от времени озонизации (активность ^{60}Co 1970 Бк/л, расход ОКС 2,0 мл/с, $[\text{O}_3]=3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рН=10,0 T=20°C).

Для объединенного регенерата высокая степень очистки достигается после 30 мин озонирования. Количество озона, расходуемое на окисление 1 л раствора объединенного регенерата, составило $8,3 \cdot 10^{-3}$ моля. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в

объединенном регенерате содержится незначительное количество комплексонов, которые легко разрушаются озоном.

Для концентрата с установки УРБ-8 снижение активности ^{60}Co с 1970 Бк/л до примерно 19-20 Бк/л наблюдается через 70 мин (коэффициент очистки 99-104, рисунок 15). Количество озона, расходуемое на разложение 1 л раствора концентрата, составило $3,33 \cdot 10^{-2}$ моль O_3 . Дальнейшая обработка озоном уже не приводит к существенным изменениям активности раствора. Возможно, это связано с наличием трудноокисляемых компонентов, способных к комплексообразованию.

Оценка степени разложения комплексонов была также проведена по изменению степени осаждения цезия с осадками ферроцианида никеля в зависимости от количества озона, поданного в раствор. Результаты проведенных исследований представлены в таблицах 6 и 7. Значения коэффициентов очистки растворов объединенного регенерата и концентрата с установки УРБ-8 от ^{137}Cs на осадке ферроцианида никеля в отсутствие комплексонов составляют 90 и 65 соответственно.

Таблица 13. Зависимость коэффициентов очистки объединенного регенерата от ^{137}Cs от времени озонирования.

Время озонирования, мин.	Активность ^{137}Cs (А), Бк/л	Коэффициент очистки, $K_{оч}$
0	1200,0	1
10	100,0	12
20	15,0	80
30	14,0	86

Количество озона, расходуемое на разложение органических комплексонов в 1 л раствора объединенного регенерата, составило $5,5 \cdot 10^{-3}$ моля O_3 .

Таблица 14. Зависимость коэффициентов очистки концентрата с установки УРБ-8 от ^{137}Cs от времени озонирования.

Время озонирования, мин.	Активность ^{137}Cs (А), Бк/л	Коэффициент очистки, $K_{оч}$
0	5200,0	1
10	520,0	10
20	220,0	24
30	140,0	37
40	104,0	50
50	95,0	55
60	87,0	60
70	85,0	61

Количество озона, расходуемое на разложение органических комплексонов в 1 л раствора концентрата с установки УРБ-8, составило $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля O_3

Приведенные в таблицах 13 и 14 результаты показывают, что обработка объединенного регенерата количеством озона $5,5 \cdot 10^{-3}$ O_3 /л и концентрата с установки УРБ-8 количеством озона $2,5 \cdot 10^{-2}$ моля O_3 /л, содержащих органические комплексообразующие вещества, позволяет практически полностью устранить их негативное влияние на процесс соосаждения микроколичеств цезия с осадком ферроцианида никеля. Данный эффект обусловлен разложением органических соединений озоном с образованием продуктов, не обладающих комплексообразующими свойствами.

Таким образом, суммирование данных по озонированию реальных ЖРО, полученных от ГУП МосНПО «Радон», позволяет сделать следующий вывод - предварительная обработка объединенного регенерата озоном в количестве $8,3 \cdot 10^{-3}$ O_3 /л и концентрата с установки УРБ-8 в количестве $3,33 \cdot 10^{-2}$ моля O_3 /л позволила практически полностью устранить негативное влияние органических комплексообразующих на процессы выделения ^{137}Cs и ^{60}Co из растворов.

Полученные результаты убедительно свидетельствуют о том, что разработанные в настоящей работе методы окислительного разложения органических комплексонов, содержащихся в ЖРО, являются достаточно эффективными и они существенно упрощают последующую очистку отходов от радиоактивных изотопов традиционными способами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны научно-обоснованные методы использования озона и пероксида водорода для окислительного разложения органических комплексонов в процессах очистки жидких радиоактивных отходов.

2. Показана высокая эффективность разложения ЭДТА под действием УФ-излучения в присутствии H_2O_2 . Применение метода позволяет разрушить комплекс $Co(II)$ -ЭДТА и выделить радиоактивный кобальт соосаждением в осадок. Установлено, что присутствие в растворе нитрат – ионов замедляет, а при их содержании $\geq 5,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л прекращает процесс окислительного разложения ЭДТА вследствие поглощения ими УФ-излучения.

3. ЭДТА и оксалат-ионы в водных растворах подвергаются эффективному окислительному разложению при использовании озона. Установлено, что количество озона на окислительное разложение ЭДТА составляет $10,5 \pm 0,5$ моль, а на разложение оксалата $1,1 \pm 0,1$ моль O_3 . Показана возможность значительного ускорения разложения ЭДТА и ее комплексов с ^{60}Co в растворах, моделирующих кубовые остатки АЭС, при использовании концентрированного озона. Коэффициент очистки раствора от радиоактивного кобальта составил 209.

4. Установлено, что присутствие инертных солей (нитратов, боратов и др.) приводит к снижению скорости разложения комплексонов озоном, что объясняется уменьшением растворимости озона в водных растворах с увеличением концентрации в них солей.

5. Скорость процесса окислительного разложения ЭДТА в водных растворах лимитируется скоростью пропускания озono-кислородной смеси в реакторе, и практически не зависит от температуры. Лимитирующей стадией процесса окислительного разложения оксалат-ионов является его химическое взаимодействие с озоном. Установлен экстремальный характер зависимости окислительного разложения оксалат-ионов от температуры, с максимумом при $50^\circ C$.

6. Озонирование реальных ЖРО, предоставленных ГУП МосНПО «Радон», позволило устранить негативное влияние органических комплексообразующих на процессы выделения ^{60}Co и ^{137}Cs из растворов.

7. На основании проведенных исследований предложены и научно обоснованы режимы интенсификации процесса окислительного разложения комплексонов, компонентов жидких радиоактивных отходов (ЭДТА, оксалат-ионы), путем изменения величины рН, температуры и концентрации озона.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Морозов П.А., Камруков А.С., Шашковский С.Г. //Окислительное разложение ЭДТА в водных растворах при действии УФ-излучения. Радиохимия, 2008, т.50, № 1, С. 62-66
2. Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Басиев А.Г., Гелис В.М. // Выделение радиоактивного кобальта из растворов ЭДТА с использованием концентрированного озона. Радиохимия, 2009, т.51, № 3, С. 286-288
3. Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Басиев А.Г. //Окислительное разложение оксалат-ионов в водных растворах концентрированным озоном. Атомная энергия, 2012, Т. 111, № 5, С. 31-35
4. Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Басиев А.Г. //Выделение радиоактивного кобальта из растворов с использованием озона. Материалы Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология». Москва, 18 -19 июня 2008, С. 47-52.
5. Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Панич Н.М., Гордеев А.В., Морозов П.А., Лагунова Ю.О., Трифонова М.О., Басиев А.Г., Камруков А.С. //Комбинированные физико-химические методы окислительного разрушения комплексонов при переработке ЖРО. Материалы 5-й международной научно-технической конференции: «Обращение с радиоактивными отходами». М: «ВНИИАЭС», 2006, стр. 30 – 31.
6. Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Морозов П.А., Камруков А.С., Ангуладзе Ш.. //Фотоокислительное разрушение Трилона Б в щелочных растворах. Материалы 5-й международной научно-технической конференции: «Обращение с радиоактивными отходами». М: «ВНИИАЭС», 2006, С.39 – 40.
7. Лагунова Ю.О., Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Басиев А.Г., Панич Н.М., Морозов П.А.. //Комбинированные методы окислительного разложения органических соединений при переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Международного рабочего семинара «Мембранные беседы – 2006», Мембранные технологии в энергетике. 17-20 октября 2006, г. Санкт – Петербург, с. 31-32.
8. Лагунова Ю.О., А.Ф.Селиверстов, Б.Г.Ершов. //Выделение радиоактивного кобальта из водных растворов ЭДТА с использованием концентрированного озона. Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ – 2008
9. Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г. //Разложение щавелевой кислоты концентрированным озоном в водных растворах. Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ – 2009
10. Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г. //Разложение озоном ЭДТА и его комплексов с кобальтом в водных растворах. Шестая Российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ – 2009», 12-16 октября 2009 г., Истра, С. 267
11. Лагунова Ю.О., А.Ф.Селиверстов, Б.Г.Ершов. //Разложение щавелевой кислоты озоном в водных стоках. Конференция «Акватех 2010», 3-6 июня 2010, г. Москва, С.234
12. Лагунова Ю.О., А.Ф.Селиверстов, Б.Г.Ершов. //Разложение оксалатов озоном в водных растворах. Четвертая российская молодежная школа по радиохимии и ядерным технологиям 6-10.09.10., г. Озерск, С. 135

