

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2022 г. П. Г. Зеленин^a, В. В. Милютин^{a,*}, А. Ф. Селиверстов^a, В. М. Бахир^b

^a Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^b Институт электрохимических систем и технологий Витольда Бахира,
123423, Москва, ул. Народного Ополчения, д. 34, стр. 3

*e-mail: vmllyutin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021, после доработки 09.11.2021, принята к публикации 16.11.2021

Изучено электрохимическое окисление (ЭХО) водных растворов органических комплексообразующих [этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), нитрилотриуксусной кислоты (НТА), диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА)] и поверхностно-активных веществ (ПАВ) [додецилбензолсульфоната натрия (анионогенный ПАВ) и ОП-10 (неионогенный ПАВ)] с использованием проточного электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06. Показано, что при ЭХО растворов комплексонов степень их окисления достигает 95%. Введение в исходные растворы хлорид-ионов в количестве до 1 г/дм³ увеличивает скорость ЭХО комплексонов примерно в 3 раза. При ЭХО растворов ПАВ в присутствии 1 г/дм³ хлорид-ионов удаляется более 99% анионогенных ПАВ и около 85% неионогенных ПАВ. Электрохимическая обработка растворов, содержащих комплексоны и хлорид-ионы, повышает эффективность сорбционной очистки растворов от радионуклидов ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте ФНС на 1–2 порядка и от ¹⁵²Eu на сульфокатионите – на 4–5 порядков. Эффективность соосаждения ¹⁵²Eu с осадком гидроксида железа(III) после ЭХО увеличиваются на 3 порядка. Сделан вывод о высокой перспективности метода ЭХО для удаления различных органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ из водных растворов, в том числе из жидких радиоактивных отходов.

Ключевые слова: электрохимическое окисление, проточный электрохимический элемент, комплексообразующие вещества, ПАВ, радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0033831122040062, **EDN:** FRQENS

ВВЕДЕНИЕ

Важной проблемой радиохимической отрасли является переработка жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Особую сложность представляет обращение с ЖРО, содержащими в своем составе органические комплексообразующие и поверхностно-активные вещества [1].

Органические комплексообразующие вещества – Трилон Б (ЭДТА), другие комплексоны, щавелевая, лимонная кислота и др. – поступают в состав ЖРО при дезактивации технологического оборудования.

Негативное влияние этих соединений при очистке ЖРО сорбционными и осадительными методами связано с образованием прочных, трудноудаляемых комплексов радионуклидов с соответствующими лигандами. В работе [2] показано, что в присутствии щавелевой и лимонной кислот коэффициент очистки от радионуклидов на катионитах, окисленном угле и вермикулите снижается в 4–5 раз. Негативное влияние ЭДТА и других органических комплексонов на сорбцию ¹³⁷Cs ферроцианидными сорбентами связано с химическим растворением ферроцианидной составляющей сорбента [3].

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) попадают в состав ЖРО с водами санпропускников, специпрачечных и с дезактивационными растворами. Присутствие ПАВ при осадительных процессах очистки увеличивает время отстоя и объем осадков, а при сорбционных – ухудшает кинетику и снижает степень очистки ЖРО. При цементировании ЖРО, содержащих ПАВ, наблюдается снижение соленаполнения компаунда и уменьшается его прочность [4].

Для удаления органических веществ из растворов могут быть использованы методы, основанные на их извлечении и концентрировании без химической деструкции или на полном разложении или окислении органических веществ (деструктивные методы).

Удаление органических веществ без их разложения осуществляют методами коагуляции солями железа или алюминия, а также путем адсорбции, в основном, на активных углях [5]. Недостатком недеструктивных методов является образование больших количеств вторичных отходов (шламов, отработанных адсорбентов), которые требуют дополнительной переработки. В связи с этим данные методы используются в основном для очистки ЖРО с невысоким содержанием органических соединений.

Наиболее перспективными для удаления органических соединений из состава ЖРО являются деструктивные методы, основанные на окислении или разложении органических веществ с образованием газообразных или низкомолекулярных продуктов реакции.

Среди деструктивных методов наибольшее распространение получило реагентное окисление с использованием в качестве окисляющего агента перманганата калия, пероксида водорода и озона [6, 7]. Однако при использовании перманганата калия происходит образование дополнительных вторичных радиоактивных отходов (осадка диоксида марганца). Применение озона в качестве окислителя предполагает использование сложного и дорогостоящего технологического оборудования. Дополнительные сложности при работе с озоном обусловлены его высокой химической активностью и токсичностью.

Для удаления органических веществ из водных растворов может быть использован метод электрохимического окисления (ЭХО), основанный на анондом окислении вещества как непосредственно на поверхности анода, так и за счет протекания вторичных электродных реакций [8–10]. Метод ЭХО не предполагает использования дополнительных химических реагентов, т.е. является безреагентным и не приводит к образованию дополнительныхadioактивных отходов.

Для практической реализации метода ЭХО весьма перспективными являются проточные диафрагменные электрохимические элементы типа ПЭМ и МБ, разработанные и промышленно выпускаемые Институтом электрохимических систем и технологий Витольда Бахира (Россия) [11, 12]. В предыдущей работе [13] нами была показана возможность электрохимической деструкции оксалат-ионов в проточном электрохимическом элементе МБ.

Целью данной работы явилось исследование процесса электрохимического окисления различных комплексообразующих и поверхностно-активных веществ с использованием электрохимического элемента типа МБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по электрохимическому окислению (ЭХО) проводили с помощью проточного электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06.

Элемент МБ-11Т-06 представляет собой цилиндрическую ячейку с внешним катодом из полированного титана и коаксиальным полым анодом, выполненным из титана с покрытием из оксида иридия. Катод и анод разделены керамической пористой диафрагмой, изготовленной из оксида алюминия в α -форме толщиной 1.3 мм. Размеры пор диафрагмы находятся в диапазоне 0.01–0.1 мкм. Ширина обеих электродных камер (расстояние от электрода до диафрагмы) 1.2 мм. Внешний диаметр элемента МБ-11Т-06 18 мм, длина рабочего межэлектродного пространства 200 мм. Площадь поверхности анода и катода элемента 50 и 94 см² соответственно. Катодная и анодная части снабжены электрическими контактами и штуцерами для входа и выхода растворов. Элемент МБ-11Т-06 предоставлен для ис-

пытаний Институтом электрохимических систем и технологий Витольда Бахира.

Лабораторная установка состояла из электрохимического элемента МБ-11Т-06, источника постоянного тока типа QJ 3005С, позволяющего регулировать и поддерживать напряжение и силу тока в диапазоне 0–30 В и 0–5 А соответственно, двух перистальтических насосов для циркуляции анолита и католита и емкостей для сбора анолита и католита.

Нами проведены эксперименты по электрохимическому окислению комплексообразующих [этилендиаминетрауксусной кислоты (ЭДТА), нитрилотриуксусной кислоты (НТА), диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА)] и поверхностно-активных веществ: додецилбензолсульфоната натрия –анионогенного ПАВ (АПАВ) и неионогенного ПАВ (НПАВ) – вспомогательного вещества ОП-10, получаемого путем обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена.

Рабочие растворы комплексообразующих веществ с исходной концентрацией 1.0 г/дм³, содержащие в качестве фонового электролита 10.0 г/дм³ нитрата натрия, готовили путем растворения навески соответствующего реагента в дистиллированной воде. Корректировку pH исходных растворов комплексонов до pH 6–8 проводили раствором 1 моль/дм³ NaOH. Рабочие растворы ПАВ с исходной концентрацией 0.5 г/дм³, содержащие 10.0 г/дм³ нитрата натрия, pH 6–8, готовили путем растворения навески соответствующего реагента в дистиллированной воде. При проведении ЭХО в присутствии хлорид-ионов в исходные растворы вносили точную навеску высушенного хлорида натрия.

ЭХО проводили путем одновременной циркуляции через анодную камеру раствора, содержащего разлагаемое соединение (анолит) и через катодную камеру – раствора 0.1 моль/дм³ NaOH (католит). Исходный объем анолита и католита – по 250 см³ каждого.

После подачи напряжения на клеммы элемента через определенные промежутки времени отбирали пробы циркулирующего анолита на содержание органического компонента. Содержание комплексонов в растворе определяли фотометрическим методом по ослаблению окраски комплекса трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой [14]. Концентрацию АПАВ и НПАВ определяли фото-

метрическим методом после экстракции хлороформом ассоциатов ПАВ с метиленовым синим и роданокобальтатом аммония соответственно [14]. Измерение светопоглощения растворов проводили на фотоколориметре «Экотест-2020», Россия.

Степень разложения органических веществ определяли также по изменению значений химического потребления кислорода (ХПК) исходных и обработанных растворов. Величину ХПК определяли бихроматным методом [14].

Определение влияния электрохимической обработки растворов на сорбцию радионуклида ¹³⁷Cs ферроцианидным сорбентом ФНС (ферроцианид никеля-калия, нанесенный на поверхность силикагеля) и ¹⁵²Eu на сульфокатионите марки «Токем 308» (ООО «Токем», Кемерово) проводили по следующей методике. В исходный и обработанный растворы вносили индикаторные количества (около 10⁵ Бк/дм³) соответствующего радионуклида и выдерживали в течение 3 сут для установления равновесия между компонентами раствора. Затем аликвоту раствора (20 см³) помещали в пластиковую емкость, добавляли навеску сорбента (50 мг ФНС и 25 мг «Токем 308») и перемешивали в течение 24 ч. Затем сорбент отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате удельную активность соответствующего радионуклида. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) радионуклида по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \cdot \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где A_0 , A_p – соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате после сорбции, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

Влияние электрохимической обработки растворов на соосаждение ¹⁵²Eu с осадком гидроксида железа (III) изучали по следующей методике. В исходный и обработанный растворы, содержащие около 10⁵ Бк/дм³ ¹⁵²Eu, добавляли раствор FeCl₃ до достижения концентрации по металлу 0.1 г/дм³, подщелачивали раствором 1 моль/дм³ NaOH до pH 12.0–12.2, перемешивали 1 ч и фильтровали полученную суспензию через бумажный фильтр «синяя лента». По результатам определения удельной активности

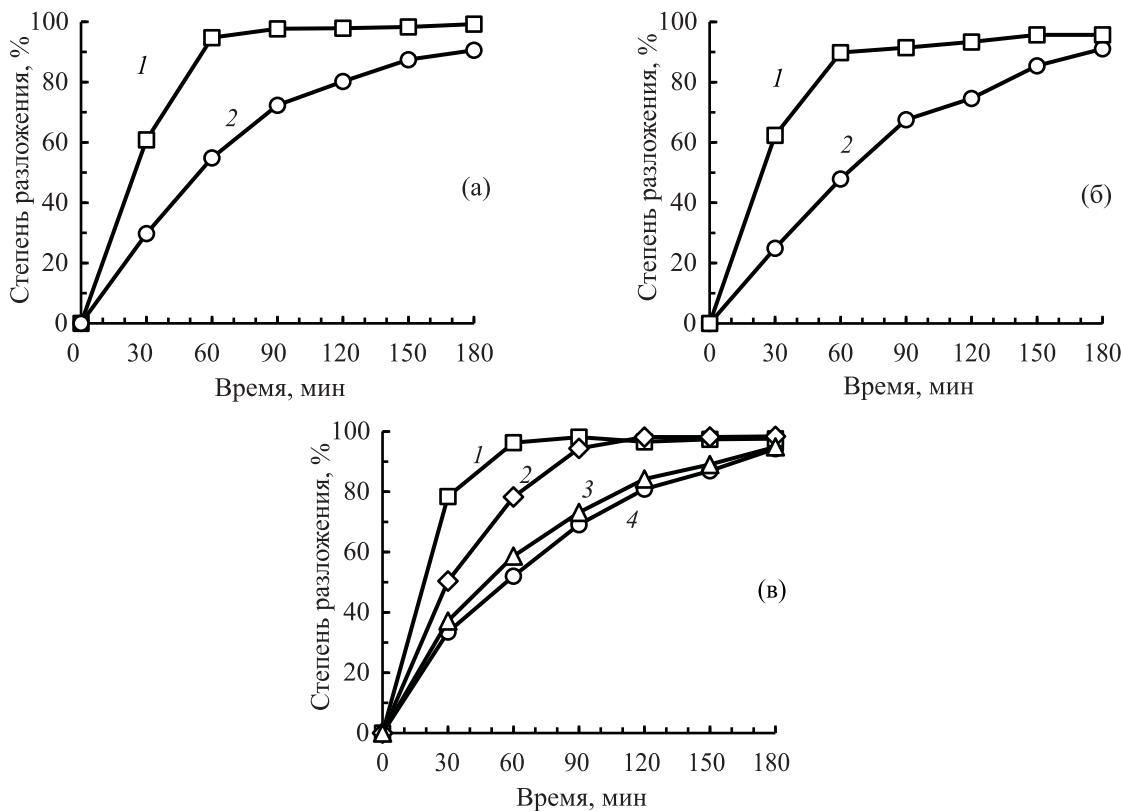


Рис. 1. Зависимость степени разложения комплексонов от времени проведения электрохимического окисления при различных концентрациях хлорид-ионов, г/дм³. а – НТА, Cl⁻: 1 – 1.0, 2 – 0; б – ДТПА, Cl⁻: 1 – 1.0, 2 – 0; в – ЭДТА, Cl⁻: 1 – 1.0; 2 – 0.5; 3 – 0.2; 4 – 0.

¹⁵²Eu в исходном растворе и в фильтрате определяли коэффициент очистки ($K_{\text{оч}}$) по формуле

$$K_{\text{оч}} = A_0/A_{\phi}, \quad (2)$$

где A_0 , A_{ϕ} – соответственно удельная активность радионуклида ¹⁵²Eu в исходном растворе и в фильтрате после осаждения, Бк/дм³.

Удельную активность ¹³⁷Cs и ¹⁵²Eu в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости степени разложения различных комплексонов от времени проведения электрохимического окисления растворов при различных концентрациях хлорид-ионов. При проведении всех экспериментов сила тока (I) составляла 0.8 А, напряжение (U) – в диапазоне 2.7–3.1 В.

Из представленных графиков видно, что добавление хлорид-ионов в исходный раствор значительно интенсифицирует процесс окисления: в присутствии 1 г/дм³ хлорид-ионов степень разложения комплексонов 90% достигается через 60 мин после начала эксперимента. При отсутствии хлорид-ионов такое же значение степени разложения достигается примерно через 180 мин, т.е. в 3 раза дольше. Наблюдаемые эффекты связаны с образованием на аноде активных форм хлора – гипохлорит-ионов, хлорноватистой кислоты, молекулярного и атомарного хлора, обладающих высокой окислительной способностью. Аналогичное влияние хлорид-ионов на скорость ЭХО оксалат-ионов нами было показано в работе [13]. Наибольшее влияние хлорид-ионов на скорость ЭХО комплексонов (ЭДТА) наблюдается при концентрации Cl⁻ более 0.5 г/дм³ (рис. 1, в).

В табл. 1 приведены значения химического потребления кислорода (ХПК) исходных и обработанных в течение 3 ч растворов, содержащих различные концентрации хлорид-ионов.

Таблица 1. Значения химического потребления кислорода (ХПК) исходных и обработанных растворов комплексонов, не содержащих хлорид-ионов и содержащих 1.0 г/дм³ хлорид-ионов

Комплексон	ХПК, мг О/л		
	исходный раствор	обработанный (без Cl ⁻)	обработанный (1.0 г/дм ³ Cl ⁻)
НТА	300 ± 10	260 ± 10	120 ± 5
ЭДТА	500 ± 30	350 ± 10	85 ± 5
ДТПА	590 ± 30	350 ± 20	210 ± 10

Таблица 2. Коэффициенты распределения (K_d) ¹³⁷Cs на сорбенте ФНС при сорбции из исходных и обработанных в течение 3 ч растворов комплексонов, содержащих различные концентрации хлорид-ионов

Комплексон	K_d , см ³ /г		
	исходный раствор	обработанный (без Cl ⁻)	обработанный (1.0 г/дм ³ Cl ⁻)
НТА	9.2×10^3	1.8×10^4	6.0×10^5
ЭДТА	8.9×10^3	4.3×10^4	2.0×10^5
ДТПА	1.5×10^4	2.0×10^4	1.8×10^5

Таблица 3. Коэффициенты распределения (K_d) ¹⁵²Eu на сульфокатионите «Токем 308» при сорбции из исходных и обработанных в течение 3 ч растворов комплексонов, содержащих различные концентрации хлорид-ионов

Компонент	K_d , см ³ /г		
	исходный раствор	обработанный (без Cl ⁻)	обработанный (1.0 г/дм ³ Cl ⁻)
НТА	1.8	660	9.0×10^4
ЭДТА	<1	1.1×10^4	5.3×10^4
ДТПА	<1	2.1	1.20×10^5

Таблица 4. Коэффициенты очистки ($K_{оч}$) от ¹⁵²Eu при соосаждении с осадком гидроксида железа(III) из исходных растворов комплексонов и из растворов после ЭХО без добавления хлорид-ионов и в присутствии 1.0 г/дм³ Cl⁻

Компонент	$K_{оч}$		
	исходный раствор	обработанный (без Cl ⁻)	обработанный (1.0 г/дм ³ Cl ⁻)
НТА	1.4	228	1510
ЭДТА	3.4	19.5	2230
ДТПА	1.5	2.5	6150

Представленные в таблице результаты показывают, что остаточные значения ХПК в обработанных растворах, содержащих хлорид-ионы, значительно ниже по сравнению с растворами, не содержащими хлор.

В табл. 2 и 3 приведены значения коэффициентов распределения (K_d) ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте ФНС и ¹⁵²Eu на сульфокатионите «Токем 308» соответственно при сорбции из исходных и обработанных в течение 3 ч растворов, содержащих различные концентрации хлорид-ионов.

Значения коэффициентов очистки ($K_{оч}$) от ¹⁵²Eu при соосаждении с осадком гидроксида железа(III) из исходных растворов комплексонов и растворов,

прошедших ЭХО в присутствии 1.0 г/дм³ Cl⁻ и без добавления хлорид-ионов, приведены в табл. 4.

Представленные результаты показывают, что ЭХО растворов, содержащих комплексоны, резко увеличивает эффективность сорбционной очистки растворов от ¹³⁷Cs и ¹⁵²Eu. Значения K_d ¹³⁷Cs на сорбенте ФНС при сорбции из обработанных в присутствии 1.0 г/дм³ Cl⁻ растворов увеличиваются на 1–2 порядка, а K_d ¹⁵²Eu на сульфокатионите «Токем 308» – на 4–5 порядков по сравнению с необработанными растворами.

Аналогичный эффект ЭХО оказывает на процесс соосаждения ¹⁵²Eu с осадком гидроксида железа(III). Значения коэффициентов очистки ($K_{оч}$) для

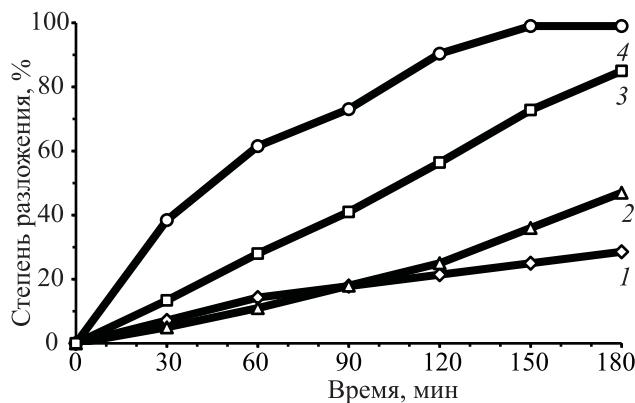


Рис. 2. Зависимость степени разложения НПАВ (1, 4) и АПАВ (2, 3) от времени проведения ЭХО в отсутствие хлорид-ионов (1, 2) и в присутствии 1 г/дм³ хлорид-ионов (3, 4).

обработанных растворов по сравнению с необработанными увеличиваются на три порядка.

На рис. 2 представлены данные по окислению поверхностно-активных веществ в ходе ЭХО. Сила тока в ходе экспериментов 0.8 А, а напряжение – в диапазоне 3.5–5.0 В.

Представленные на рисунке 2 данные демонстрируют, что при окислении без хлора степень разложения НПАВ и АПАВ не превышает 30 и 50% соответственно, в то время как присутствие в растворе аниона 1 г/дм³ хлорид-ионов позволяет достичь практически полного разложения НПАВ через 2.5 ч проведения процесса. Степень разложения АПАВ за то же время несколько ниже (около 85%), что связано с большей устойчивостью данного вида ПАВ к электрохимическому окислению.

Таким образом, электрохимическое окисление является эффективным методом удаления различных органических соединений из водных растворов, в том числе из жидких радиоактивных отходов. В частности, данный метод может быть использован при переработке кубовых остатков АЭС, содержащих значительные количества органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ, присутствие которых значительно снижает эффективность извлечения радионуклидов цезия и кобальта [6]. После электрохимической обработки и сорбционной очистки от радионуклидов кубовые остатки могут быть переведены в категорию неактивных химических отходов [15].

ВЫВОДЫ

Метод электрохимического окисления (ЭХО) позволяет проводить эффективное (свыше 95 %) окисление различных комплексообразующих веществ: ЭДТА, НТА, ДТПА. Введение в исходные растворы хлорид-ионов в количестве до 1 г/дм³ увеличивает скорость ЭХО комплексонов примерно в 3 раза.

Электрохимическая обработка растворов, содержащих комплексоны и хлорид-ионы, повышает эффективность сорбционной очистки растворов от радионуклидов ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте ФНС на 1–2 порядка и от ¹⁵²Eu на сульфокатионите на 4–5 порядков. Эффективность соосаждения ¹⁵²Eu с осадком гидроксида железа(III) после ЭХО увеличиваются на 3 порядка.

Метод ЭХО пригоден для удаления из растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). В присутствии 1 г/дм³ хлорид-ионов удаляется более 99% анионогенных ПАВ (додецилбензольсульфонат натрия) и около 85% неионогенных ПАВ (ОП-10).

Метод электрохимического окисления является перспективным для удаления различных органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ из водных растворов, в том числе из жидких радиоактивных отходов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДeЛи прнт, 2008. 516 с.
- Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М., Близнюкова В.А. Очистка вод атомных электростанций. Киев: Наук. думка, 1979. 209 с.
- Милютин В.В., Гелис В.М., Ериов Б.Г., Селиверстов А.Ф. Изучение влияния органических комплексообразующих на эффективность сорбции радионуклидов из водных растворов. Вестник СамГУ. Серия: химия. 2010. № 1. С. 10–14.

- сообразующих и пове // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 1. С. 60–61.
4. Варлаков А.П., Германов А.В. // Безопасность жизнедеятельности. 2010. № 10. С. 42–48.
 5. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. М.: ДeЛи плюс, 2013. 680 с.
 6. Савкин А.Е., Моренова А. Г., Захарова Е.В., Родыгина Н.И. // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 4. С. 363–365.
 7. Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Милютин В.В., Ериков Б.Г. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 319–322.
 8. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. Л.: Химия, 1981. 2-е изд. 212 с.
 9. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат. 1987. 312 с.
 10. Косяков В.Н., Яковлев Н.Г., Велешко И.Е. // Четвертая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Озерск, 2003. С. 189.
 11. Бахир В.М. // Водоснабжение и канализация. 2010. № 3–4. С. 56–62.
 12. Бахир В.М. Электрохимическая активация. Изобретения, техника, технология. М: ВИВА-СТАР, 2014. 512 с.
 13. Зеленин П.Г., Милютин В.В., Бахир В.М., Адамович Д.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 4. С. 349–355.
 14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
 15. Авезназов С.Р., Стакиев М.Р. // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 49–54.