



Экологическая химия 2015, 24(3); 176–180.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕВОГО ФОНА РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ Со-ЭДТА, НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Со²⁺

**П. С. Гордиенко^а, И. Г. Жевтун^{а,б}, С. Б. Ярусова^{а,б}, И. А. Шабалин^а, О. С. Василенко^а,
А. А. Юдаков^{а,б}, А. Н. Парамонов^б, Д. А. Амеличкин^б**

^а *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия
e-mail: jevtun_ivan@mail.ru*

^б *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
ул. Гоголя 41, Владивосток, 690014 Россия*

^в *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального
образования Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, Владивосток, 690950 Россия*

Поступило в редакцию 25 мая 2015 г.

Показано, что при электрохимической очистке водных растворов, содержащих Со-ЭДТА, от ионов кобальта присутствие аниона NO₃⁻ способствует увеличению рН, тем самым “стабилизируя” растворимые металлосодержащие соединения в растворах.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, Со-ЭДТА, электролиз, солевой фон

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация атомных энергетических установок сопровождается значительным загрязнением парогенераторов и теплообменного оборудования отложениями малорастворимых солей и продуктов коррозии, увеличение количества которых приводит к ухудшению водно-химического режима реактора. Для создания требуемых условий эксплуатации и сокращения мощности излучения периодически проводят дезактивацию радио-

активных поверхностей. В технологических процессах дезактивации оборудования для связывания радиоактивных изотопов и тяжелых металлов в растворах часто используют комплексоны, растворяющие солеотложения. Применение для этой цели комплексонов основано на их способности вступать во взаимодействие с ионами металлов в широком диапазоне рН и образовывать устойчивые водорастворимые комплексы [1, 2]. Неизбежное присутствие таких комплексов в жидких радиоактивных отходах значительно затрудняет

Исходные концентрации ионов Co^{2+} и pH модельных растворов

| Материал электродов | № раствора | $C(\text{Co}^{2+})$, мг/л | pH |
|---------------------|---------------------------------|----------------------------|------|
| Al | (1) без солевого фона | 2050 | 2.08 |
| | (2) 0.01 моль/л NO_3^- | 1895 | 4.00 |
| | (3) 0.1 моль/л NO_3^- | 1571 | 2.34 |
| Cu | (1) без солевого фона | 2050 | 2.08 |
| | (2) 0.01 моль/л NO_3^- | 1895 | 4.00 |
| | (3) 0.1 моль/л NO_3^- | 1872 | 4.20 |

очистку последних. В частности, ионы радиоактивного изотопа ^{60}Co образуют с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) устойчивое растворимое соединение–Со-ЭДТА, в результате чего извлечение кобальта ионообменными смолами и селективными сорбентами, обычно применяемыми для очистки ЖРО, становится крайне неэффективным [2].

Таким образом, если такие долгоживущие радионуклиды как ^{137}Cs и ^{90}Sr , весьма эффективно могут быть удалены из водных растворов сорбционными методами [3–5], то удаление ионов кобальта связано с необходимостью разложения комплексоната Со-ЭДТА, для чего применяются различные методы, основанные на окислении [2, 6–7].

В [8, 9] показано, что при электролизе водных растворов, содержащих Со-ЭДТА, с использованием алюминиевых электродов происходит уменьшение концентрации ионов Со в растворе по экспоненциальной зависимости от времени проведения процесса; процесс сопровождается выходом в раствор ионов алюминия, а кобальт выпадает в составе многофазного осадка. При выполнении данных работ использовали модельные растворы, приготовленные растворением солей $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Na-ЭДТА) в различных соотношениях в дистиллированной воде, и таким образом, содержащие, помимо Со-ЭДТА, ионы Na^+ и Cl^- . Согласно [2], химический состав жидкой фазы отходов очень сложен и может колебаться в широких пределах в зависимости от используемых для дезактивации реагентов и конкретных операций, предваряющих образование ЖРО. Поэтому при выборе методов очистки высоко-

солевых ЖРО необходимо учитывать влияние солевого фона на процесс очистки.

Целью настоящей работы является установление влияния солевого фона модельных растворов (на примере аниона NO_3^-) на электрохимический процесс извлечения ионов кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для оценки влияния солевого фона были взяты два раствора с “предельными” концентрациями NO_3^- : 0.01 и 0.1 моль/л. Результаты электрохимической обработки данных растворов сравнивали с результатами обработки модельного раствора без солевого фона.

Приготовление растворов производили также как в работах [8, 9] с добавлением NaNO_3 (ч.д.а.) из расчета содержания NO_3^- в растворе 0.01 и 0.1 моль/л. Исходные концентрации кобальта и pH растворов после приготовления отличались (см. табл.). Электрохимический процесс проводили с алюминиевыми и медными электродами.

Соотношение площадей катода и анода составляло $S_k/S_a = 1$, исходная температура электролита – 20°C . Параметры процесса: $I = 4 \text{ A}$, $U = 250 \text{ В}$. После каждых 120 с проведения процесса отделяли выпавший осадок фильтрованием, измеряли pH раствора, и после остывания растворов до комнатной температуры процесс продолжали снова.

В качестве источника поляризирующего напряжения электродов применена автоматическая установка с компьютерной обработкой результатов. Во время процесса электрохимическую ячейку охлаждали проточной водой.

Измерение pH раствора производили на pH-метре/иономере МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-102 со стеклянным электродом ЭСК–10601/7, стандартизованным по буферным растворам. Содержание ионов металлов (Co^{2+} , Al^{3+} и Cu^{2+}) в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС, спектрометр Solar6 M).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости концентрации ионов Co^{2+} трех растворов от времени проведения процесса с алюминиевыми и медными электродами.

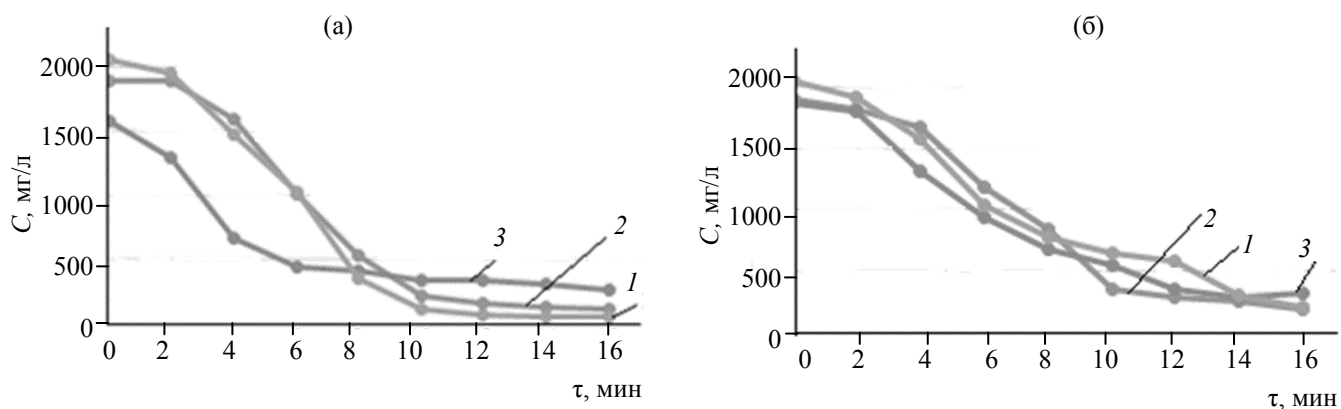


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов Co^{2+} в растворе от времени проведения процесса на алюминиевых (а) и медных (б) электродах: (1) исходный раствор, (2) 0.01 моль/л NO_3^- , (3) 0,1 моль/л NO_3^- .

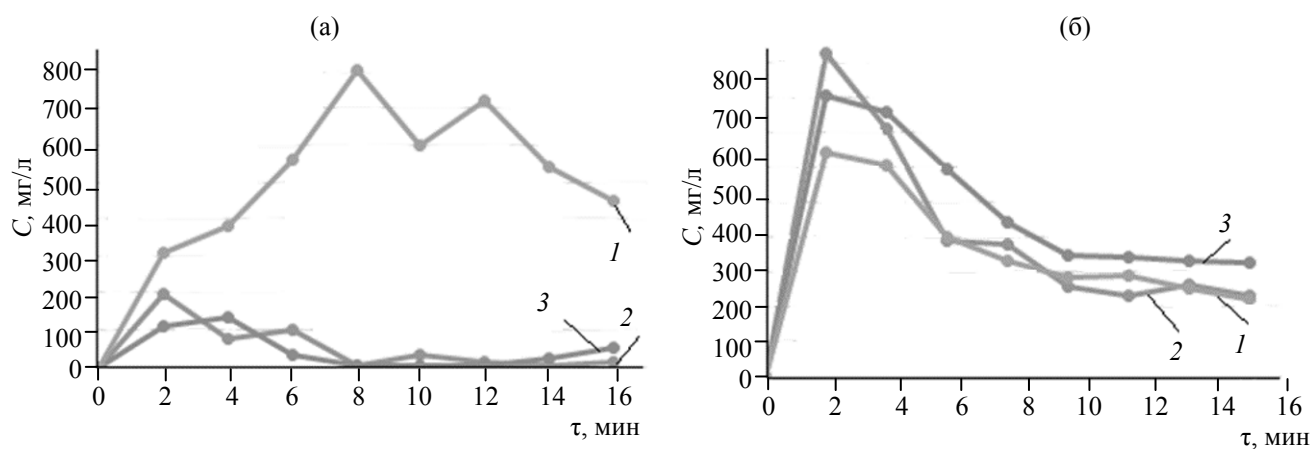


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов Al^{3+} (а) и Cu^{2+} (б) в растворе от времени проведения процесса: (1) исходный раствор, (2) 0.01 моль/л NO_3^- , (3) 0.1 моль/л NO_3^- .

Как видно из рисунка, после электрохимической обработки продолжительностью 16 мин во всех случаях наблюдается уменьшение концентрации ионов кобальта приблизительно на порядок, но, растворы, с высоким содержанием аниона NO_3^- , подвергаются очистке хуже (кривая 3), т.к., по-видимому, присутствие аниона способствует некоторой стабилизации комплексоната Co -ЭДТА. Более длительное воздействие на раствор приводит к более глубокой очистке [8, 9].

Если концентрация кобальта по мере проведения процесса непрерывно уменьшается по параболической зависимости, то выход в раствор металла электродов характеризуется кривой с максимумом (рис. 2). Причем наиболее четко данная зависимость наблюдается при использо-

вании медных электродов. На рис. 2а резкое отличие концентраций (кривая 1 в сравнении с кривыми 2 и 3) следует объяснять различным временем выдержки растворов: раствор № 1 анализировался непосредственно после электрохимического процесса, а растворы № 2 и 3 выдерживались в течении 1–2 суток. Причина такого отличия заключается в том, что при старении обработанных растворов наблюдается выпадение светлого осадка–хлопьеобразование, связанное с образованием менее растворимой фазы $\text{Al}(\text{OH})_3$, и, таким образом, после выдержки растворов с алюминием в течении 24 часов, концентрация ионов Al^{3+} уменьшается более чем на порядок.

Скачкообразная зависимость концентрации алюминия в растворе в работе [9] объясняется

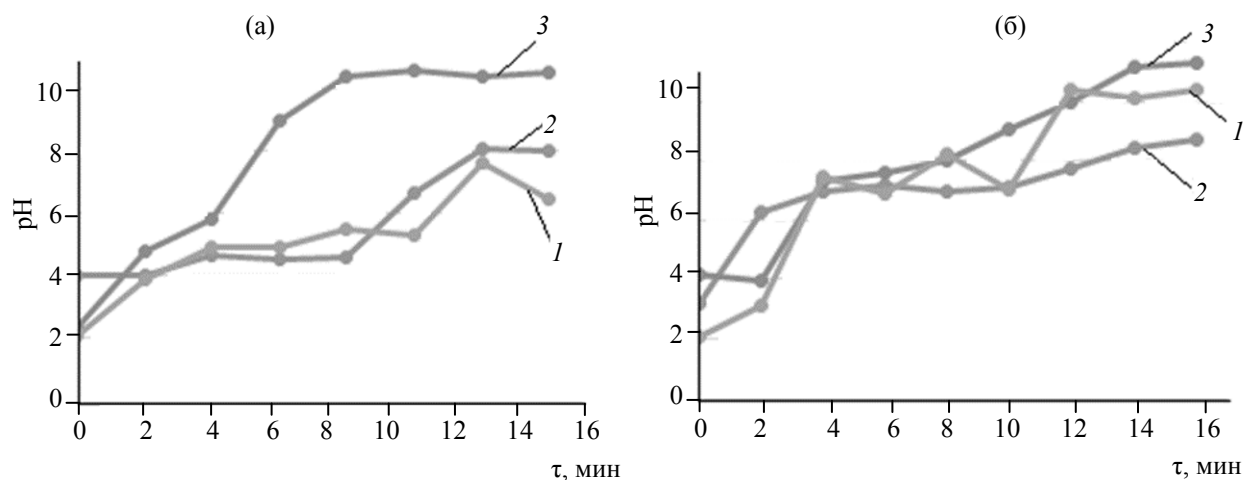


Рис. 3. Зависимость pH растворов при обработке алюминиевыми (а) и медными (б) электродами от времени процесса: (1) исходный раствор, (2) 0.01 моль/л NO_3^- , (3) 0.1 моль/л NO_3^- .

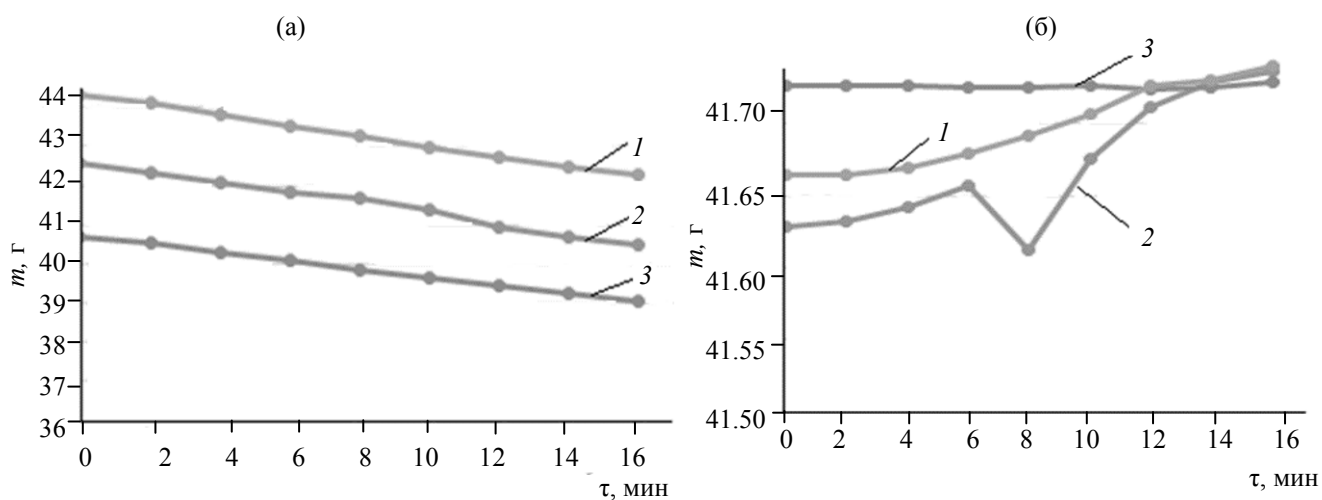


Рис. 4. Зависимость массы электродов от времени процесса: (а) анод, (б) катод.

поочередными процессами накопления Al в растворе в виде метагидроксидов AlOOH и/или оксидов, связанных с переменным количеством гидроксогрупп $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{OH}^-$, и его последующим выходом в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$, которое сопровождается уменьшением pH.

Из рис. 2б видно, что при электрохимической обработке растворов с медными электродами в растворе с максимальным содержанием NO_3^- наблюдается максимальное содержание ионов меди, что по-видимому свидетельствует об увеличении стабилизации растворимых медьсодержащих соединений в растворе в присутствии аниона NO_3^- . Увеличение значений pH (рис. 3б) и

окрашивание растворов при обработке медными электродами в ярко-синий цвет дают основания предполагать, что образуются растворимые гидроксокомплексы с натрием $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, которые устойчивы при повышенных pH.

Рост pH при электролизе, очевидно, связан с выходом в раствор ионов металла (Al^{3+} или Cu^{2+}) на аноде, сопровождающимся выделением на катоде соответствующего количества протонов: 3H^+ – при использовании алюминиевых электродов или 2H^+ – при использовании медных электродов. Увеличение значений pH растворов наблюдается при электрохимической обработке во всех случаях (рис. 3), но присутствие аниона NO_3^- способствует

еще большему смещению рН растворов в щелочную область.

Уменьшение массы анода при электрохимической обработке вследствие его растворения характеризуется линейной зависимостью от времени проведения процесса (рис. 4а) независимо от материала электродов. Для катода же характерно увеличение массы из-за образования гидроксильной пленки, которая иногда может отслаиваться, переходя в раствор (кривая 2, рис. 4б). Как видно из рис. 4б, в растворе, содержащем 0.1 моль/л NO_3^- , практически не наблюдается образования на катоде такой пленки, что также может быть связано с образованием растворимых гидроксокомплексов, в результате чего затруднено выпадение нерастворимого $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Таким образом, из представленных результатов можно заключить, что присутствие аниона NO_3^- в растворах, содержащих Со-ЭДТА, способствует увеличению рН при электрохимической обработке, тем самым “стабилизируя” растворимые металлсодержащие соединения в растворах, что в свою очередь должно повышать энергозатраты процесса очистки ЖРО. Однако, при этом следует отметить, что качественного влияния солевого фона на процесс электрохимической очистки водных растворов от ионов Co^{2+} не выявлено.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, по постановлению П218, договор по. 02.G25.31.0035-225 от 12 февраля 2013 г. между открытым акционерным обществом “Дальневос-

точный завод “Звезда” и Министерством образования и науки Российской Федерации, а также при поддержке гранта по программе фундаментальных исследований ДВО РАН “Дальний Восток” (проект по. 15-И-3-017).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова, Н.М., Темкина, В.Я., Попов, К.И., *Комплексоны и комплексонаты металлов*, Москва: Химия. 1988, 544 с.
2. Рябчиков, Б.Е., *Очистка жидких радиоактивных отходов*, Москва: ДеЛипринт. 2008, 516 с.
3. Савкин, А.Е., Дмитриев, С.А., Лифанов, Ф.А., Голобоков, С.М., Сластеников, Ю.Т., Синякин, О.Г., *Радиохимия*, 1999, Т. 41, № 2, сс. 172–176.
4. Гордиенко, П.С., Ярусова, С.Б., Шабалин, И.А., Железнов, В.В., Зарубина, Н.В., Буланова, С.Б., *Радиохимия*, 2014, Т. 56, № 6, сс. 518–523.
5. Арустамов, А.Э., Савкин, А.Е., Зинин, А.В., Красников, П.В., Прилепо, Ю.П., Перевезенцев, В.В., Свитцов, А.А., Хубецов, С.Б., *Безопасность жизнедеятельности*, 2005, № 11, сс. 13–16.
6. Никифоров, А.С., Куличенко, В.В., Жихарев, М.И., *Обезвреживание ЖРО*, Москва: Атомиздат. 1985, 356 с.
7. Авраменко, В.А., Войт, А.В., Дмитриева, Е.Э., Добржанский, В.Г., Майоров, В.Ю., Сергиенко, В.И., Шматко, С.И., *Докл. Академии наук*, 2008, Т. 418, № 3, сс. 348–351.
8. Гордиенко, П.С., Жевтун, И.Г., Шабалин, И.А., Ярусова, С.Б., *Химическая технология*, 2013, № 11, сс. 693–698.
9. Гордиенко, П.С., Жевтун, И.Г., Шабалин, И.А., Ярусова, С.Б., Дмитриева, Е.Э., *Химическая технология*, 2014, № 12, сс. 755–759.

Effect of Salt Backfround Solutions Containing Co-EDTA on Electrochemical Extraction of Co^{2+} Ions

P. S. Gordienko^a, I. G. Zhevtun^{a,b}, S. B. Yarusova^{a,b}, I. A. Shabalin^a, O. S. Vasilenko^a,
A. A. Yudakov^{a,c}, A. N. Paramonov^b, and D. A. Amelichkin^b

^a *Institute of Chemistry, Far-East Branch of Russian Academy of Sciences,
pr. 100-letiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia
e-mail: zhevtun_ivan@mail.ru*

^b *Vladivostok State University of Economics and Service, ul. Gogolya 41, Vladivostok, 690014 Russia*

^c *Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional
Education, Vladivostok State University, ul. Sukhanova 8, Vladivostok, 690950 Russia*

Abstract—It is shown that the electrochemical purification of aqueous solutions containing Co-EDTA, of cobalt ions NO_3^- anion contributes to increase the pH, thereby “stabilizing” the soluble metal-containing compound in solution.

Keywords: liquid radioactive waste, Co-EDTA, electrolysis, salt background