

УДК 541.144.8:677

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ И ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЭДТА В СТОЧНЫХ ВОДАХ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, СОДЕРЖАЩИХ ^{60}Co

Ю.О. Лагунова, А.Ф. Селиверстов, Е.Е. Якимова

Изучено разложение этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) в щелочных растворах под действием импульсного УФ – излучения сплошного спектра в отсутствие и в присутствии окислителя – пероксида водорода. Установлено, что оптимальным для достижения степени разложения комплексона на уровне 95% является соотношение $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{ЭДТА}]$, равное 0.6:1. Найдены условия практически количественного осаждения ^{60}Co из технологических растворов.

В ходе проведения работ по дезактивации оборудования радиохимических производств и АЭС, а также в спецпрачевных образуются значительные объемы растворов, загрязненных радиоактивными элементами, в частности, ^{60}Co . Утилизация ^{60}Co традиционными способами затруднена вследствие присутствия в таких растворах значительных количеств комплексонов и поверхностно-активных веществ. Локализация радиоактивных элементов, их концентрирование и извлечение из растворов значительно упрощается после удаления или разрушения органических соединений. Следует отметить, что в настоящее время все большее развитие приобретают комбинированные методы окислительной очистки воды от органических загрязнений [1], так называемые *Advanced Oxidation Processes (AOP)*, в которых действие окислителя усиливается физическим или химическим способами [2]. Накопленный в разных странах опыт исследований процессов очистки воды от сложных органических загрязнений показывает [2], что наиболее перспективным является метод их окислительной деструкции, базирующийся на применении таких окислителей, как озон и пероксид водорода.

Задачей настоящей работы стало выявление возможности фотохимического и/или фотоокислительного разрушения ЭДТА в растворе для последующего осаждения ^{60}Co . В качестве окислителя был выбран пероксид водорода. Для

достижения поставленной цели использовали импульсное УФ-излучение сплошного спектра: достаточно упомянуть, что интенсивность этого излучения в десятки тысяч раз превосходит интенсивность самых мощных современных ртутных ламп.

Фотолиз действительно является одним из наиболее эффективных методов воздействия на процесс окисления. Однако молярный коэффициент экстинкции H_2O_2 при 254 нм (максимум излучения ртутной лампы) низок и составляет $18.6 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$, что недостаточно для первичного фотохимического процесса. Чтобы обеспечить необходимый уровень генерирования радикалов $\text{OH}^\cdot$, необходимо поддерживать относительно высокие концентрации H_2O_2 в растворе [3]. Исследователи [4, 5], например, показали непригодность системы $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ для процессов водоочистки.

Ксеноновая импульсная лампа сплошного спектра стала основным элементом установки для фотоокисления, использованной нами в данной работе. Излучение ксеноновой лампы в области 210 – 230 нм, где поглощение H_2O_2 на несколько порядков выше, чем при 254 нм, позволяет предположить возможность образования гидроксильных радикалов для последующего разрушения комплексона.

Растворы ЭДТА готовили разбавлением стандартного 0.05 М раствора, приготовленного из стандарт-титра, а рН среды, равное 10,

корректировали раствором NaOH. Содержание ЭДТА в растворах определяли методом комплексонометрического титрования с нитратом висмута(III), а пероксида водорода – перманганатометрическим титрованием. Выделение радиоактивного кобальта из раствора, моделирующего по составу сточные воды радиохимических производств, проводили по следующей методике: к раствору, содержащему 670 мг/л ЭДТА, добавляли 25 мл раствора, содержащего ^{60}Co , с активностью 10^{-5} Ки/л, 0.5 мл раствора $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией кобальта 5 г/л (для уменьшения активности до 10^{-6} Ки/л ^{60}Co) и 2 М раствор NaOH – до pH 10. Из

полученной реакционной смеси отбирали пробы для исследования.

Удельную активность (А) растворов измеряли радиометрическим методом на установке «Гамма Плюс».

На рис. 1 представлены результаты фотолитического разложения ЭДТА в водных растворах (pH 10) в интервале его концентраций 1 – 10 г/л. Очевидно, что кривые разложения ЭДТА под воздействием УФ-облучения при различных начальных концентрациях комплекса имеют экспоненциальный характер. Несмотря на высокую интенсивность излучения, абсолютные величины разложения ЭДТА, однако, относительно невелики.

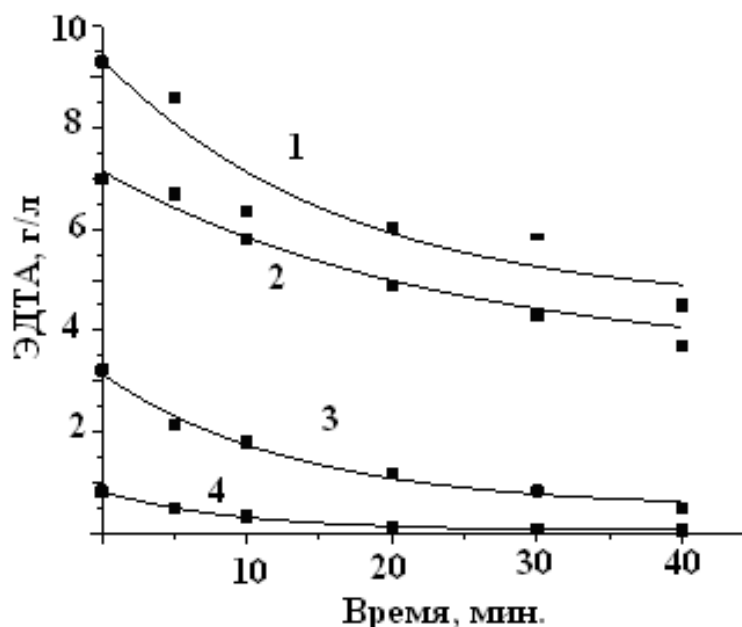


Рис. 1. Фотолитическое разложение ЭДТА в водном растворе (pH 10). 1 – [ЭДТА] = 9.29 г/л, 2 – [ЭДТА] = 7.1 г/л, 3 – [ЭДТА] = 3.22 г/л, 4 – [ЭДТА] = 0.83 г/л.

Исследование деструкции ЭДТА под действием УФ-облучения в присутствии пероксида водорода показало, что процесс разложения ЭДТА при этом значительно ускоряется (рис. 2).

Если в «темновых» условиях (т.е. без УФ-излучения) степень разложения ЭДТА 95% достигается за 70 ч, то под действием излучения при прочих равных условиях – не превышает 20 мин.

Заметим, что по мере понижения концентрации ЭДТА уменьшается

длительность облучения, достаточная для полного его разрушения.

Не исключено, что в условиях недостатка пероксида водорода (рис. 2, кривые 2, 3 и 4) имеет место совмещение двух процессов разрушения ЭДТА. На начальном участке, вероятно, протекает окислительное разрушение ЭДТА за счет гидроксильных радикалов, полученных при разрушении пероксида водорода под действием УФ-излучения, на конечном – идет фотолитическое разрушение ЭДТА.

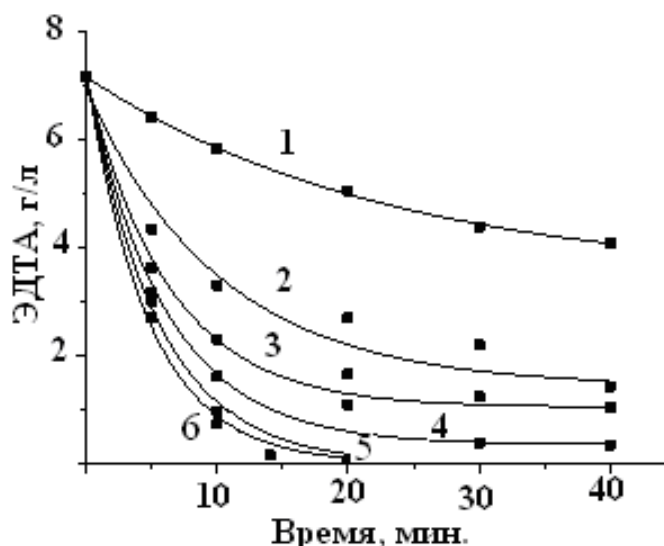


Рис.2. Фотолитическое разложение ЭДТА в водном растворе в щелочной среде в присутствии пероксида водорода. ($[ЭДТА] = 7.1$ г/л, $pH = 10.17$). 1 – без окислителя, 2 – $[H_2O_2] = 1.0$ г/л, 3 – $[H_2O_2] = 2.0$ г/л, 4 – $[H_2O_2] = 3.0$ г/л, 5 – $[H_2O_2] = 6.0$ г/л, 6 – $[H_2O_2] = 9.0$ г/л.

Полученные результаты позволили выявить оптимальное соотношение концентраций $[H_2O_2] : [ЭДТА] = 0.6 : 1$, необходимое для проведения полной фотоокислительной деструкции комплекса за время, не превышающее 20 мин.

Исследование фотоокислительного осаждения ^{60}Co из водных растворов с

удельной активностью в интервале $10^{-7} - 10^{-5}$ Ки/л, содержащих 0.67 г/л ЭДТА и от 0 до 45 г/л H_2O_2 при $pH = 10$, показало, что при 40 – минутном УФ – облучении достаточным для достижения степени разрушения комплекса кобальта 94% является соотношение $[H_2O_2] : [ЭДТА] = 27 : 1$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Фотоокисление пестицидов озоном и пероксидом водорода при подготовке питьевой воды / В. В. Гончарук [и др.] // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 4. – С. 397–409.
2. Muñoz, F. The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (EDTA) in aqueous solution / F. Muñoz, C. von Sonntag // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 2000. – Vol. 2. – P. 2029–2033.
3. Фотоокислительное разрушение Трилона Б в щелочных растворах / А. Ф. Селиверстов [и др.] // Обращение с радиоактивными отходами: докл. 5-й Междунар. научно-технич. конф., ВНИИАЭС, М., 2006. – М., 2006. – С. 1–8.
4. William, H. Glaze The chemistry of water treatment processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide and ultraviolet radiation / H. Glaze William, Joon-Wun Kang, H. Chapin Douglas // Ozone Science & Engineering. – 1987. – Vol. 9. – P. 335–352.
5. The combination Ozone/Hydrogen Peroxide and Ozone/UV radiation for reduction of trihalomethane formation potential in surface water / J. L. Wallace [et al] // Ozone Science & Engineering. – 1988. – Vol. 10. – P. 103–112.