

**Ярошенко К.К., Бондаренко Г.М.**

*Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України*

## **ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ОКИСНЕННЯ ОЗОНОМ ОРГАНІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ**

*В статті наведено результати дослідження оптимальних умов окиснення озоном органічних компонентів рідких радіоактивних відходів (РРВ) на прикладі модельного розчину, а також на прикладі розчинів ЕДТА та щавлевої кислоти. Встановлено, що в процесі обробки органічних складових РРВ озоном відбувається зниження величини рН, що знижує ефективність деструкції. Утримання величини рН на рівні вихідних значень (11-12 одиниць) здатне значно підвищити ефективність деструкції органічних компонентів РРВ. ЕДТА краще піддається деструкції озоном, ніж щавлева кислота. Деструкція органічних компонентів РРВ відбувається в два етапи: перший, більш швидкий, та другий, більш повільний.*

### **Вступ**

Найбільш поширеними способами переробки рідких радіоактивних відходів (РРВ) є дистиляція (випарювання) та іонообмінна сорбція. Випарювання дає можливість отримати чисту воду – дистилят, проте побічним продуктом є сольовий плав зі значною радіоактивністю, який накопичується у великих об'ємах, а кінцеві продукти переробки (кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав) не відповідають критеріям їх приймання на довгострокове зберігання і захоронення. Іонообмінна сорбція дає змогу сконцентрувати радіоактивні забруднення у невеликому об'ємі регенераційного розчину або у твердій фазі (сорбенті), що спрощує їх захоронення. Проте використання іонообмінних смол утруднено високою іонною силою та наявністю зависей в розчинах, що потребують очистки.

У кубових залишках радіонукліди кобальту і марганцю перебувають у формі комплексів із сполуками, які широко використовуються для дезактивації обладнання, тому вилучення цих радіонуклідів із розчину значно утруднено. Такими сполуками є органічні комплексоутворювачі: етилендіамінтетраацетат (ЕДТА) і щавлева кислота. Для вирішення проблеми вилучення цих радіонуклідів із розчинів постає необхідність руйнування вищевказаних комплексів.

Розчини не упарених РРВ у більшості випадків мають лужну реакцію середовища (рН = 8-13). За таких умов для руйнування комплексних сполук радіонуклідів найбільш придатними способами є перманганатне, електрохімічне окиснення та озонування. Недоліками перманганатного окислення є утворення великої кількості осаду та недостатня ефективність очищення розчинів від кобальту; електрохімічного окислення - неминуче виділення водню, недостатній ресурс електродів та необхідність їх очищення від відкладень. Для всіх перерахованих вище окиснювачів характерний високий окислювальний потенціал у лужному середовищі [1].

Використання озонування для деструкції комплексоутворювачів має такі переваги в порівнянні з вищевказаними методами [2]:

- при озонуванні із достатньою швидкістю руйнуються органічні сполуки (в тому числі і комплексоутворювачі);
- озонування може використовуватись практично на будь якій стадії очищення РРВ без зменшення ефективності деструкції;
- озон – один з небагатьох окиснювачів, який бере участь у природних хімічних та біохімічних процесах, що зумовлює його сумісність (до певних концентрацій) з навколишнім природним середовищем;

- токсичність продуктів окиснення озоном комплексоутворювачів значно нижчий від вихідних сполук;
- в процесі обробки озоном не утворюються вторинні забруднювачі розчинів РРВ, оскільки озон синтезується із кисню повітря і продуктом його розпаду також є кисень;
- отримання озону безпосередньо в процесі обробки розчинів усуває необхідність в зберіганні великих кількостей реагентів для обробки розчинів РРВ, що очищуються, а також забезпечує швидке усунення аварійної ситуації пов'язаної із потраплянням озону в зовнішнє середовище, шляхом відключення генератора озону;
- радикали, зокрема •ОН – радикал, що утворюються при саморозкладі озону і його взаємодії з водою, мають більший окиснювальний потенціал – це зумовлює високу ефективність використання озону в технологічних процесах.

Озонування широко використовують в процесах водопідготовки та обробки стічних вод, на сьогодні промислово налагоджено випуск обладнання для озонування продуктивністю від 1 г до 15 кг озону на годину.

Випробування проведені авторами [3] 2002—2003 рр пілотної установки іонселективної очистки на АЕС в м. Обнінськ показали, що при озонуванні кубових залишків АЕС відбувається практично повна деструкція органічних речовин (окиснюваність після озонування не перевищувала 50 мгО/дм<sup>3</sup>), та утворюється осад гідроксидів перехідних металів на якому практично повністю осаджуються радіонукліди <sup>60</sup>Со та <sup>54</sup>Мп.

В процесі озонування не упарених РРВ паралельно відбувається кілька фізико-хімічних процесів [2]: руйнування комплексоутворювачів та інших органічних речовин; утворення твердої фази гідроксидів та оксидів перехідних металів (Fe, Ni, Cr та інші), що були присутніми у вихідному кубовому залишку. В результаті руйнування комплексоутворювачів радіонукліди <sup>60</sup>Со та <sup>54</sup>Мп переходять в іонну форму і в подальшому можуть бути вилучені з розчину сорбентами. В той же час, на поверхні утворених осадів відбувається фіксація радіонуклідів кобальту та марганцю за рахунок процесів співосадження та адсорбції. Ступінь вилучення радіонуклідів <sup>60</sup>Со та <sup>54</sup>Мп значною мірою визначається повнотою окиснення комплексоутворювачів. Кількість осаду, що утворюється при озонуванні не перевищує 5% від загальної маси РРВ.

**Метою даної роботи** було експериментальне дослідження оптимальних умов окиснення озоном органічних компонентів РРВ.

### **Методика експериментальних досліджень**

Основними органічними комплексоутворювачами в складі РРВ, які ускладнюють вилучення радіонуклідів є ЕДТА та щавлева кислота. В даній роботі було експериментально досліджено ступінь деструкції кожної з зазначених речовин при озонуванні, а також їх деструкцію в складі модельного розчину не упарених РРВ.

При дослідженні деструкції окремих органічних складових РРВ використовували 0,01N розчини ЕДТА та щавлевої кислоти.

Склад модельного розчину не упарених РРВ (табл.1) було розраховано виходячи з даних по складу не упарених РРВ чотирьох АЕС України з реакторами типу ВВЕР [1]: розчинні солі – близько 5 - 6 г/дм<sup>3</sup>; ЕДТА – 0,104 г/дм<sup>3</sup>; щавлева кислота – 0,04 г/дм<sup>3</sup>; стабільний Sr<sup>2+</sup> – 0,8 мг/дм<sup>3</sup>; стабільний Cs<sup>+</sup> – 0,2 мг/дм<sup>3</sup> [3]. Також до розчину було внесено фосфати та синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) в складі миючого засобу. Ці речовини містяться в РРВ у великих кількостях. Нафтопродукти до модельного розчину не вносилися.

Експеримент з дослідження окиснення органічних компонентів РРВ проводився з використанням методу озонування за наступною схемою (рис.1): озон отримували в генераторі озону «Крозон 2001» OZP-6Y з продуктивністю роботи 2,5 г О<sub>3</sub>/год та

подавали озono-повітряну суміш з витратою 1,2 м<sup>3</sup>/год в колонку діаметром 3,5 см та висотою 31 см знизу через диспергатор. В колонку заливали 100 мл аналізованої проби та пропускали озон певну кількість часу. Після проведення озонування досліджувані розчини переносились у конічні колби об'ємом 250 мл, де вони самочинно охолоджувалися до кімнатної температури. Після цього проводилось визначення кінцевого значення рН за допомогою рН-метра рН-160МИ та хімічного споживання кисню (ХСК) за методом визначення біхроматної окиснюваності. Оскільки досліджуваний процес гетерогенний, досліди проводили з використанням інертної зернистої загрузки, що дозволяє збільшити ефективність деструкції органічних компонентів РРВ шляхом збільшення площі поверхні контакту фаз аналізованої рідини та озono-повітряної суміші, а також для покращення перемішування в системі. Для кожної тривалості озонування проводили окремий дослід зі всіма вище вказаними діями.

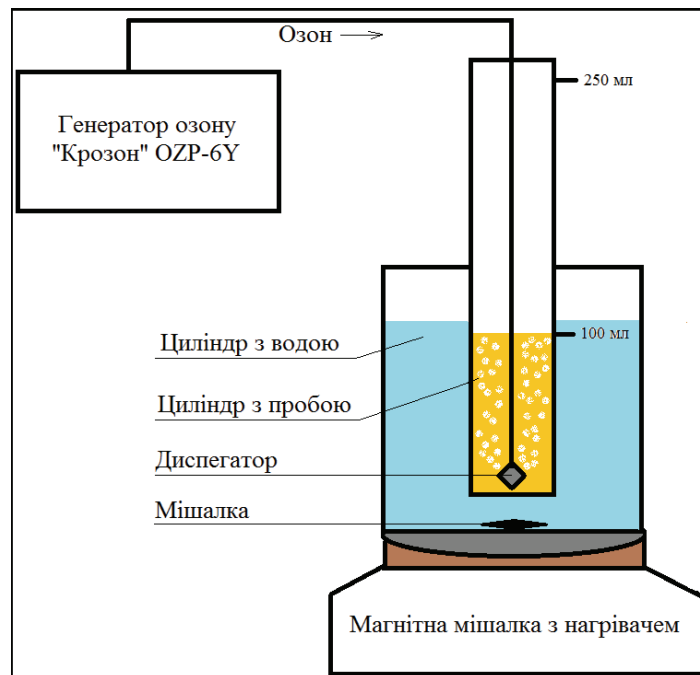
**Таблиця 1.** Склад модельного розчину не упарених РРВ

Іон	Вміст, г/дм <sup>3</sup>	Вміст, моль/дм <sup>3</sup>
Na <sup>+</sup> (загальний)	1,056	0,046
Na <sup>+</sup> (без врахування NaOH)	0,85	0,037
Cl <sup>-</sup>	0,066	0,0018
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,055	0,0009
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,65	0,0167
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	2,67	0,035
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,04	0,0004
Si <sup>2+</sup>	8×10 <sup>-5</sup>	9,14×10 <sup>-7</sup>
Cs <sup>+</sup>	1,8×10 <sup>-5</sup>	1,35×10 <sup>-7</sup>
P	0,12	0,004
EDTA	0,104	0,00026
СПАР	0,334	-

За опублікованими даними Б.Г. Єршова та П.А. Морозова [2,4], збільшення температури сприяє дисоціації ряду речовин (зокрема, органічних кислот різного складу), для депротонованих форм яких характерна більша швидкість окиснення озonom. Оптимальна температура для деструктивної очистки води становить близько 60°C, а оптимальні величини рН знаходяться в межах 11-12 одиниць.

Корекція рН в сторону підвищення дозволяє оптимізувати процес озонолітичної деструкції за рахунок спрямованого перетворення O<sub>3</sub> → •ОН і ефективного залучення радикалів у процес окиснення. Підвищення рН призводить, по-перше, до помітного прискорення процесу і, по-друге, до підвищення ефективності використання озону, тому провели паралельні досліди з тривалістю озонування 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 та 120 хв. В кожному проводили контроль рН: вимикали установку та вимірювали рН. Потім доводили величину рН проби до початкової величини додаючи NaOH. Потім пробу нагрівали до 60°C і продовжували озонувати. [4].

При дослідженні озонолітичної деструкції ЕДТА значення рН вихідного розчину становило 12,09, а ХСК = 728 мгО/дм<sup>3</sup>, у випадку з щавлевою кислотою рН = 11,40, а ХСК = 94 мгО/дм<sup>3</sup>. У випадку модельного розчину не упарених РРВ рН = 10,89, а ХСК = 77 мгО/дм<sup>3</sup>. Для останнього характерний вміст великої кількості солей, отже важливою характеристикою цього розчину є іонна сила, що становить 0,282 моль/дм<sup>3</sup>.



**Рис. 1.** Схема дослідної установки для проведення озонування

### Результати дослідження та їх обговорення

Дослідження ефективності деструкції органічних речовин озonom без підлогування показало, що в процесі обробки відбувається значне зниження величини рН: за дві години обробки 0,01N розчину ЕДТА величина рН знизилась з початкового значення 12,09 до кінцевого 4,67; при обробці 0,01N розчину щавлевої кислоти – від 11,40 до 8,18; модельного розчину не упарених РРВ – від 10,89 до 6,34.

Оскільки при деструкції органічних речовин озonom відбувається зниження величини рН розчину, що в результаті знижує ефективність деструкції, було вирішено провести паралельні досліді з утриманням величини рН на вихідному рівні (11—12 одиниць) двома способами - періодичним та постійним підлогуванням.

При періодичному підлогуванні кожні 20 хв ефективність деструкції збільшується в 1,5 – 2 рази. Максимальна ефективність деструкції досягнута при постійному підлогуванні з утриманням значення рН на рівні 11—12 одиниць (рис. 2-4). За дві години обробки озonom з постійним підлогуванням ефективність деструкції ЕДТА склала 86%, при періодичному підлогуванні – 73%, без підлогування – 58%.

Ефективність деструкції щавлевої кислоти при постійному підлогуванні склала 51%, при періодичному підлогуванні – 39%, без підлогування – 21%. Таким чином можна зробити висновок, що деструкція озonom ЕДТА, як з підлогуванням, так і без, відбувається набагато ефективніше, ніж деструкція щавлевої кислоти.

Деструкція ЕДТА, щавлевої кислоти та модельного розчину РРВ, як при підлогуванні, так і без, відбувається в два етапи (рис. 2-4): перший, більш швидкий, та другий, більш повільний. Перший етап закінчується, відповідно, для ЕДТА на 30 хвилину, для щавлевої кислоти – на 40 хвилину, для модельного розчину – на 20 хвилину озонування. Наявність двох етапів при деструкції озonom можна пояснити тим, що швидкість витрати •ОН - радикалів більша, ніж швидкість деструкції органічних речовин, тому зниження швидкості на другому етапі пояснюється необхідністю накопичення цих радикалів. З іншого боку наявність двох етапів може бути зв'язана з утворенням продуктів деструкції органічних речовин. На першому етапі протікає їх накопичення, тобто озон витрачається тільки на окиснення вихідних органічних речовин. На другому, коли продукти деструкції вже накопичені в суттєвій кількості, озон витрачається як на руйнування вихідних органічних речовин, так і на окиснення проміжних продуктів.

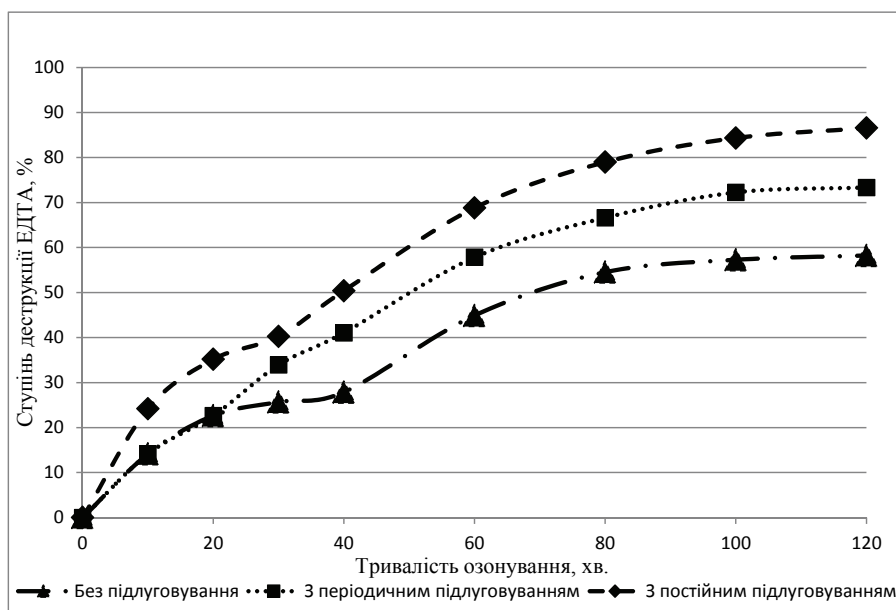


Рис. 2. Залежність ступеню деструкції ЕДТА від часу озонування

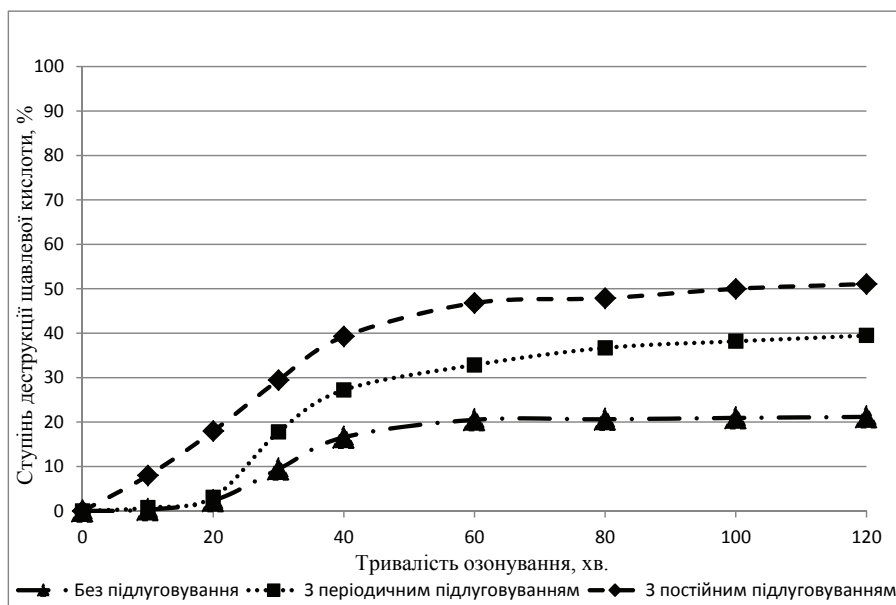
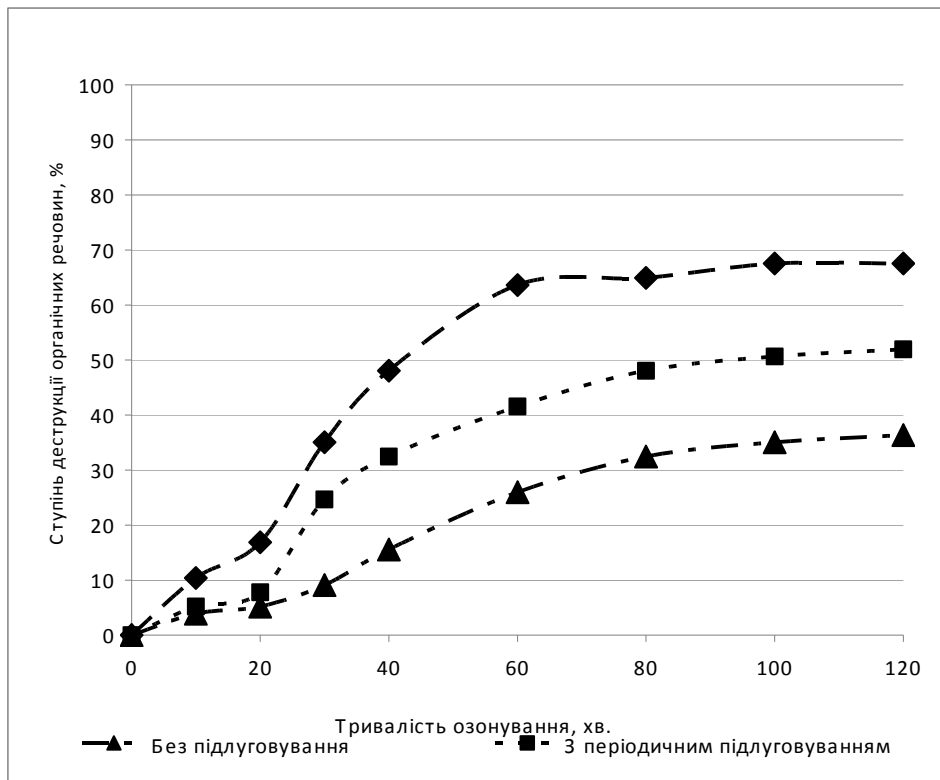


Рис. 3. Залежність ступеню деструкції щавлевої кислоти від часу озонування

Дослідження утворення проміжних продуктів деструкції та швидкості утворення вільних радикалів в даній роботі не проводилось, тому однозначно визначити роль кожного з процесів в загальній деструкції ЕДТА та щавлевої кислоти неможливо. Остаточну відповідь можна отримати лише після проведення більш детальних досліджень. Найменша тривалість першого етапу деструкції органічної складової для модельного розчину РРВ (рис.4) вірогідно є наслідком того, що в цьому розчині значний відсоток органічних речовин складають СПАР, які відносно легко піддаються деструкції озоном. Так вже через годину озонування в модельному розчині не упарених РРВ практично повністю припинялось піноутворення, що може свідчити про практично повну деструкцію СПАР що містились у вихідному розчині.

Для модельного розчину не упарених РРВ ефективність складала, відповідно, 67% – при постійному підлугуванні, 52% – при періодичному підлугуванні та 36% без підлугування (рис. 4).



**Рис. 4.** Залежність ступеню деструкції органічних компонентів модельного розчину не упарених РРВ від часу озонування

Дослідження показали, що вплив підлугування на ступінь деструкції практично не залежить від часу озонування, оскільки різниця між ступенем деструкції без підлугування та ступеню деструкції з підлугуванням практично однакова у всіх точках.

### Висновки

1. В процесі обробки органічних речовин озоном відбувається значне зниження величини рН, що призводить до зниження ефективності деструкції, утворюються осадки гідроксидів та оксидів перехідних металів на поверхні яких відбувається фіксація радіонуклідів за рахунок процесів співосадження та адсорбції;
2. Деструкція органічних компонентів РРВ відбувається в два етапи: перший, більш швидкий, та другий, більш повільний;
3. Встановлено оптимальні умови озонолітичної деструкції ЕДТА, щавлевої кислоти та органічної складової модельного розчину не упарених РРВ: температура 60°C, рН розчину 11-12 одиниць з постійним режимом підлугування та тривалістю озонування 2 години;
4. Ефективність деструкції щавлевої кислоти за оптимальних умов деструкції органічної складової модельного розчину не упарених РРВ склала 51%;
5. Піноутворення припиняється через годину озонування розчину, що свідчить про практично повну деструкцію СПАР що містились у вихідному розчині.

1. А.С.Никифоров, В.В.Куличенко, М.И.Жихарев. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
2. 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 органических соединений при переработке ЖРО. // Материалы 5-й международной научно-технической конференции: «Обращение с радиоактивными отходами». М: «ВНИИФЭС», 2006, стр. 30-31
3. режим доступу "Кольский научный центр РАН" - [www.kolasc.net.ru](http://www.kolasc.net.ru)

4. Ершов Б.Г., Морозов П.А.: Кинетика разложения озона в воде, влияние рН и температуры // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, №8. – С. 1457-1462.

### **Ярошенко К.К., Бондаренко Г.Н. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ОКИСЛЕНИЯ ОЗОНОМ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

*В статье приведены результаты исследования оптимальных условий окисления озоном органических компонентов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) на примере модельного раствора, а также на примере растворов ЭДТА и щавелевой кислоты. Установлено, что в процессе обработки органических составляющих ЖРО озоном происходит снижение величины рН, что снижает эффективность деструкции. Содержание величины рН на уровне исходных значений (11-12 единиц) способно значительно повысить эффективность деструкции органических компонентов ЖРО. ЭДТА лучше поддается деструкции озоном, чем щавелевая кислота. Деструкция органических компонентов ЖРО происходит в два этапа: первый, более быстрый, и второй, более медленный.*

### **Yaroshenko K.K., GN Bondarenko G.N. OPTIMAL CONDITIONS OZONE OXIDATION ORGANIC COMPONENTS OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE**

*The paper presents the results of the study of optimal conditions ozone oxidation of organic components of liquid radioactive waste (LRW) for example the model solution, solutions EDTA and oxalic acid. There is established that the processing of organic components of LRW ozone is reducing the pH value, which reduces the efficiency of degradation. Keeping the pH value at the output values pH (11-12 units), can significantly improve the efficiency of degradation of organic components of LRW. EDTA is better exposed to ozone destruction than oxalic acid. Destruction of organic components of LRW occurs in two stages: first, faster, and the second, slower.*