

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОКСАЛАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. П. Г. Зеленин^а, В. В. Милютин^{а, *}, В. М. Бахир^б, Д. В. Адамович^в

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4,

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

^вОАО «ТВЭЛ», 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 49

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 20.04.2020, после доработки 05.06.2020, принята к публикации 16.06.2020

Исследовано электрохимическое окисление (ЭХО) оксалат-ионов в водных растворах с использованием электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06. Показано, что ЭХО наиболее эффективно протекает в слабокислых средах при анодной плотности тока не более 160 А/м². Присутствие хлорид-ионов в обрабатываемом растворе в нейтральных и слабокислых средах приводит к увеличению скорости электрохимической деструкции оксалат-ионов. Сульфат- и борат-ионы во всем исследованном диапазоне рН (3–10) снижают эффективность ЭХО. Показано, что проведение предварительного электрохимического окисления оксалатсодержащего раствора позволяет увеличить коэффициент распределения ⁹⁰Sr на синтетическом цеолите NaA примерно в 4 раза.

Ключевые слова: электрохимическое окисление, диафрагменный электролиз, оксалат-ионы, радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0033831121040067

ВВЕДЕНИЕ

В процессе производственной деятельности, связанной с получением и использованием радиоактивных веществ, неизбежно происходит образование жидких радиоактивных отходов (ЖРО) различного химического состава и уровня активности. В составе ЖРО, кроме неорганических соединений, часто присутствуют органические вещества различной природы: органические комплексообразующие и поверхностно-активные вещества, нерастворимые органические вещества (нефтяные масла, растворители, экстрагенты и др.). Основными источниками попадания органических веществ в ЖРО являются растворы после дезактивации радиационно-загрязненного оборудования, воды спецпрачечных и санпропускников.

Присутствие органических веществ, в частности органических комплексообразующих веществ (солей этилендиаминтетрауксусной, щавелевой, лимонной и других органических кислот), оказывает негативное влияние на протекание очистки ЖРО сорбционными и осадительными методами. В частности, в присутствии комплексообразующих веществ резко снижается эффективность сорбционной очистки от ⁹⁰Sr на цеолите NaA [1] и от ¹³⁷Cs на ферроцианидных сорбентах [2].

Для удаления органических веществ из растворов могут быть использованы физико-химические методы, основанные на их извлечении и концентрировании без разложения. К таким методам относится, в первую очередь, адсорбция на активных углях и других адсорбентах с высокой удельной поверхностью [3]. Недостатком адсорбционных методов является образование больших количеств вторич-

ных радиоактивных отходов (отработанных адсорбентов), которые требуют дальнейшей переработки.

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. К деструктивным методам относятся: реагентное, гидротермальное, электрохимическое окисление; разрушение под действием излучений высоких энергий (ультрафиолетовое и гамма-излучение, ускоренные электроны).

В настоящее время для разрушения органических веществ в составе ЖРО наиболее широко используется метод озонирования [4, 5]. Основным преимуществом метода озонирования при переработке ЖРО является то, что озон окисляет с высокой скоростью практически все органические соединения, а продуктами реакций являются газообразные и низкомолекулярные вещества, что не приводит к образованию дополнительных вторичных отходов. Однако наряду с достоинствами метод озонирования обладает рядом недостатков, связанных, в первую очередь, с высокой токсичностью озона.

Одним из перспективных способов деструкции органических веществ в водных растворах является метод электрохимического окисления (ЭХО), основанный на анодном окислении вещества как непосредственно на поверхности анода, так и за счет протекания вторичных электродных реакций [6]. Данный метод достаточно широко используется при очистке нерадиоактивных сточных вод, в частности, для удаления красителей [7]. Сведения об использовании электрохимических методов при переработке ЖРО крайне ограничены. В частности, проточный электрохимический реактор с волокнистым графитовым анодом был использован для разрушения органических веществ в жидких радиоактивных отходах [8].

Важным фактором возможности использования метода ЭХО в процессах переработки ЖРО явилось создание российским Институтом электрохимических систем и технологий Витольда Бахира серии проточных диафрагменных электрохимических элементов типа ПЭМ и МБ [9–11]. Конструкция электрохимических элементов позволяет использовать их в среде сильных кислот, щелочей, окис-

лителей, восстановителей с гарантийным сроком эксплуатации не менее 5 лет.

Установки, созданные на основе электрохимических элементов ПЭМ и МБ, широко используются на практике для получения газообразного хлора, гипохлорита натрия, для дезинфекции медицинского оборудования, обработки сточных вод и в ряде других областей [12]. Единственным примером применения электрохимических элементов типа ПЭМ в радиохимической практике является их использование для удаления аммиака и органических соединений из ЖРО Курской АЭС [13].

Целью настоящей работы являлось исследование процесса электрохимического окисления оксалат-ионов в водных растворах с использованием электрохимического реактора типа МБ, применительно, в первую очередь, к задаче удаления щавелевой кислоты и ее солей из высокосолевых жидких радиоактивных отходов, в частности, из кубовых остатков АЭС. Присутствие органических соединений негативно влияет на процессы очистки данного вида ЖРО от радионуклидов [14]. Кроме этого, большое практическое значение имеют задачи переработки отработанных дезактивирующих растворов, содержащих щавелевую кислоту [15], а также оксалатных маточных растворов, образующихся при осаждении РЗЭ и плутония щавелевой кислотой [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по электрохимическому окислению (ЭХО) оксалат-ионов проводили на лабораторной установке, состоящей из проточного электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06, источника постоянного тока типа QJ 3005С, позволяющего регулировать и поддерживать напряжение и силу тока в диапазоне 0–30В и 0–3А соответственно, двух циркуляционных насосов для циркуляции анолита и католита и емкостей для сбора анолита и католита.

Проточный электрохимический модульный 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

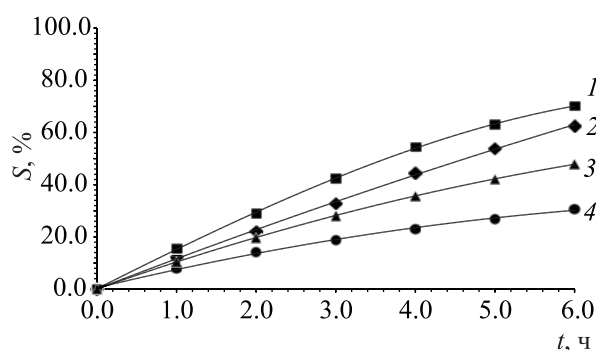


Рис. 1. Зависимости степени окисления (S) оксалат-ионов от времени электрохимической обработки (t) при различных значениях pH раствора: 1 – 3.0, 2 – 7.0, 3 – 10.0, 4 – 12.0. $I = 0.4$ А, $U = 2.7$ В.

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 испытаний российским предприятием-изготовителем – Институтом электрохимических систем и технологий Витольда Бахира.

Процесс ЭХО проводили путем непрерывной циркуляции обрабатываемого раствора (анолита) и вспомогательного раствора (католита) через анодную и катодную камеру реактора соответственно. Обрабатываемый раствор, содержащий около 4.5 г/дм³ оксалат-ионов и 10 г/дм³ нитрата натрия, получали путем растворения щавелевой кислоты и нитрата натрия в дистиллированной воде. Корректировку pH анолита проводили растворами азотной кислоты или гидроксида натрия. При проведении ЭХО в присутствии хлорид-, сульфат- и борат-ионов в обрабатываемый раствор добавляли хлорид натрия, сульфат натрия и борную кислоту соответственно. В качестве вспомогательного раствора (католита) использовали раствор 1.0 моль/дм³ гидроксида натрия. Объем анолита и католита – по 250 см³.

После подачи постоянного напряжения на клеммы катода и анода через определенные промежутки времени отбирали пробы циркулирующего анолита

и определяли в нем концентрацию оксалат-ионов методом перманганатометрического титрования.

По результатам анализов рассчитывали степень окисления (S) оксалат-ионов, удельное количество электричества ($Q_{уд}$), затраченное на разложение 1 г оксалат-ионов, и выход по току (ВПТ) по формулам (1)–(3) соответственно:

$$S = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%, \quad (1)$$

$$Q_{уд} = \frac{It}{(C_1 - C_2)V}, \quad (2)$$

$$\text{ВПТ} = \frac{F}{tQ_{уд}M_{\text{eq}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где C_1 , C_2 – начальная и конечная концентрация оксалат-ионов, г/дм³; $Q_{уд}$ – удельное количество электричества, А·ч/г; I – сила тока, А; t – интервал времени, ч; V – объем раствора, дм³; F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль); M_{eq} – масса г-эквивалента оксалат иона (44 г).

При исследовании влияния электрохимического окисления на сорбционные характеристики синтетического цеолита NaA определяли значения коэффициента распределения (K_d) ⁹⁰Sr в растворе до и после ЭХО. Эксперименты проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 200, время контакта 48 ч. Значения K_d ⁹⁰Sr рассчитывали по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (4)$$

где A_0 , A_p – соответственно удельная активность ⁹⁰Sr в исходном и конечном растворе, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

Удельную активность ⁹⁰Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием универсального спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджиз, Москва).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости степени окисления (S) оксалат-ионов от времени электрохимической обработки (t) при различных значениях pH обрабатываемого раствора, содержащего 4.5 г/дм³

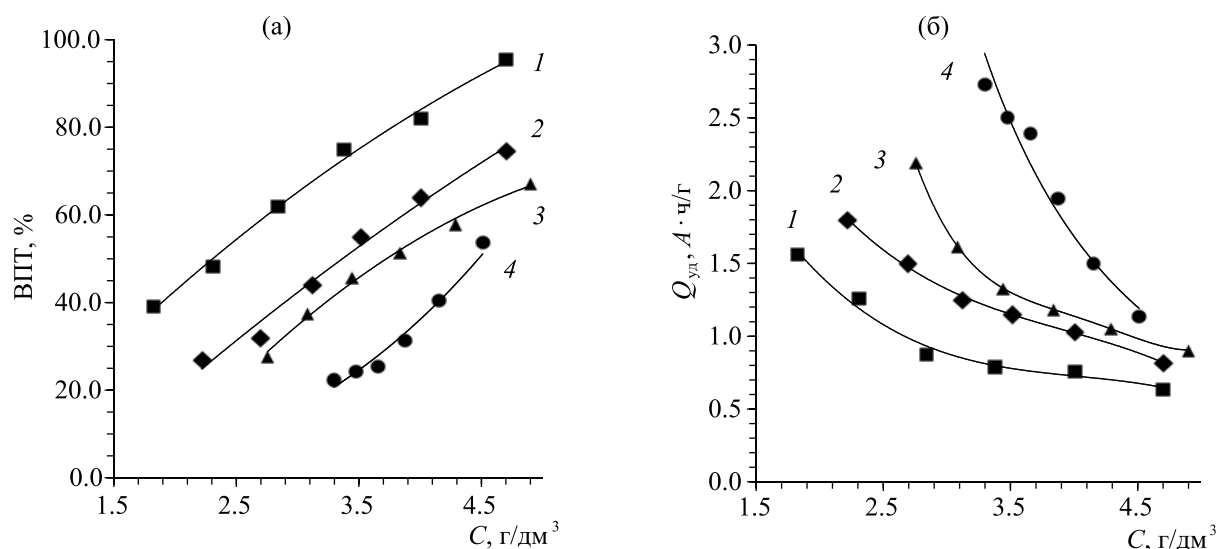
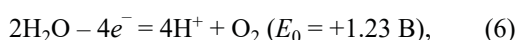
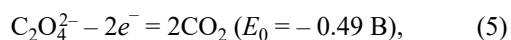


Рис. 2. Зависимость выхода по току (ВПТ) и удельного количества электричества ($Q_{уд}$) от концентрации оксалат-ионов при различных значениях pH раствора: 1 – 3.0, 2 – 7.0, 3 – 10.0, 4 – 12.0. $I = 0.4$ А, $U = 2.7$ В.

оксалат-ионов и 10 г/дм³ нитрата натрия. Процесс проводили при силе тока $I = 0.4$ А и напряжении $U = 2.7$ В.

Полученные результаты показывают, что при увеличении pH скорость ЭХО оксалат-ионов снижается, что может быть объяснено следующим образом. Окисление оксалат-ионов может происходить либо непосредственно на поверхности анода [уравнение (5)], либо за счет окисления газообразным кислородом-продуктом анодного окисления воды [уравнения (6) и (7)]:



В соответствии с уравнением Нернста окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) электродной реакции (6) уменьшается при увеличении pH, это приводит к снижению движущей силы реакции окисления оксалат-ионов (7) выделяющимся на аноде кислородом. Таким образом, в процессе ЭХО оксалат-ионов большую роль играют продукты анодного окисления воды. Кроме молекулярного кислорода продуктами анодного окисления воды могут являться атомарный кислород, гидроксил-радикалы, пероксид водорода, обладающие высокой окислительной способностью [17].

Одним из основных показателей электрохимического процесса является значение выхода по току (ВПТ), которое показывает долю пропущенного электричества, затраченного на осуществление целевого электрохимического процесса.

Приведенные на рис. 2, а зависимости ВПТ от концентрации оксалат-ионов при различных значениях pH раствора показывают, что ВПТ закономерно снижается при уменьшении концентрации оксалат-ионов, что связано с увеличением доли побочных электродных реакций разложения воды. При увеличении pH при одной и той же концентрации оксалат-ионов значения ВПТ закономерно уменьшаются. В кислых растворах при концентрации оксалат-ионов более 4.5 г/дм³ значение ВПТ приближается к 100%.

Другой важной характеристикой электрохимического процесса является значение удельного количества электричества ($Q_{уд}$), затраченное на разложение 1 г оксалат-ионов. Очевидно, что при снижении ВПТ и концентрации оксалат-ионов значение $Q_{уд}$ возрастает (рис. 2, б).

Для определения оптимального режима работы электрохимической установки проводили эксперименты с различными значениями плотности тока. Для этого варьировали силу тока, проходящего через электроды, от 0.2 до 1.6 А, что соответствует анодной плотности тока (i) 40–320 А/м². В каче-

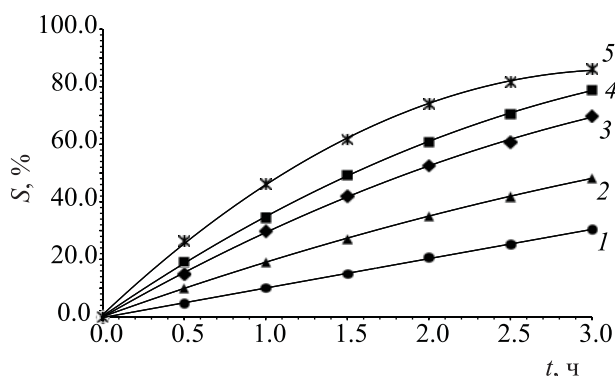


Рис. 3. Зависимости степени окисления S оксалат-ионов от времени электрохимической обработки t при различной анодной плотности тока i , А/м²: 1 – 40, 2 – 80, 3 – 160, 4 – 240, 5 – 320. Напряжение U , В: 1 – 2.4, 2 – 2.7, 3 – 2.9, 4 – 3.2, 5 – 3.4. pH 10.0.

стве анолита использовали раствор, содержащий 4.5 г/дм³ оксалат-ионов, 10 г/дм³ нитрата натрия, pH 10. Результаты представлены на рис. 3 и 4.

Из приведенных результатов видно, что при повышении плотности тока скорость ЭХО оксалат-ионов закономерно увеличивается (рис. 3). Однако, как следует из рис. 4, эффективность использования электричества при увеличении плотности тока снижается. Особенно это заметно при высоких концентрациях оксалат-ионов в растворе. При низких концентрациях (менее 2 г/дм³) эта разница в значительной мере нивелируется. Оптимальным режимом следует считать проведение процесса при $I = 0.8$ А, что соответствует $i = 160$ А/м². При этих параметрах процесс ЭХО протекает достаточно быстро и эффективно.

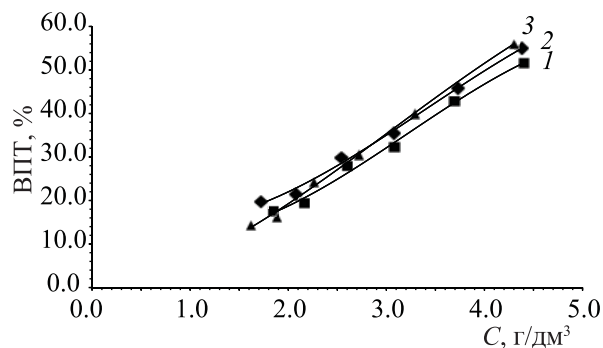


Рис. 5. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов в растворах с различной концентрацией NaNO_3 , г/дм³: 1 – 1.0, 2 – 10, 3 – 150. pH 10.0. $I = 0.8$ А, $U = 2.9$ В.

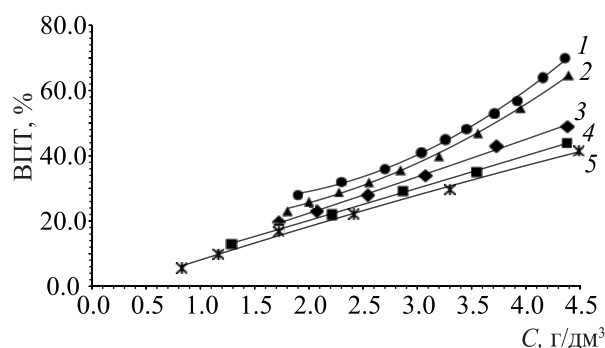


Рис. 4. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов при различной анодной плотности тока i , А/м²: 1 – 40, 2 – 80, 3 – 160, 4 – 240, 5 – 320. Напряжение U , В: 1 – 2.4, 2 – 2.7, 3 – 2.9, 4 – 3.2, 5 – 3.4. pH 10.0.

Эксперименты по ЭХО при различной концентрации NaNO_3 в анолите (рис. 5) показали, что в диапазоне концентраций нитрата натрия 1–150 г/дм³ основные параметры процесса остаются практически на одном уровне.

В связи с тем, что в составе ЖРО кроме нитрат-ионов могут содержаться другие анионы, было изучено влияние хлорид-, сульфат- и борат-ионов на ЭХО оксалат-ионов. Для этого в анолит с концентрацией NaNO_3 10 г/дм³ добавляли хлорид натрия, сульфат натрия и борную кислоту до достижения концентрации хлорид-, сульфат- и борат-ионов 1.0, 1.35 и 2.0 г/дм³ соответственно. В экспериментах использовали растворы с pH 10.0, 7.0 и 3.0. Коррекцию pH анолита проводили растворами азотной

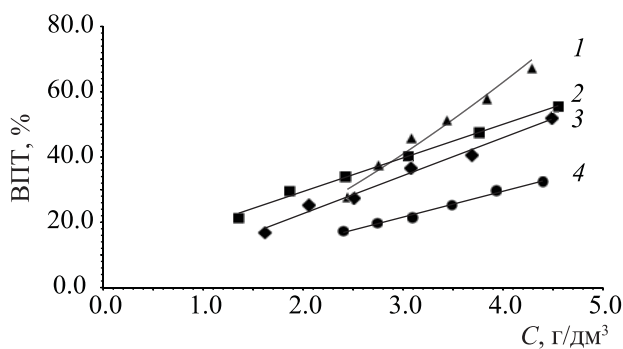


Рис. 6. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов в растворе 10 г/дм³ NaNO_3 с pH 10.0 (1) и в том же растворе, дополнительно содержащем хлорид (2), сульфат (3) и борат-ионы (4). $I = 0.8$ А, $U = 2.9$ В.

Таблица 1. Значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr

Тип раствора	Исходный	После ЭХО
Концентрация оксалат-ионов, г/дм ³	2.0	0.18
K_d ^{90}Sr , см ³ /г	2100 ± 200	8500 ± 400

кислоты или гидроксида натрия. Полученные результаты приведены на рис. 6–8.

Приведенные результаты показывают, что в щелочных средах (рис. 6) хлорид-, сульфат- и борат-ионы несколько снижают величину ВПТ, что может быть связано с расходом части электричества на окисление посторонних анионов с образованием хлоратов, персульфатов и перборатов. Особенно заметно влияние вышеперечисленных ионов проявляется при высоких концентрациях оксалат-ионов в растворе.

В нейтральных средах (рис. 7) характер влияния хлорид-ионов на процесс ЭХО резко меняется, в то время как для сульфат- и борат-ионов он остается неизменным. В присутствии хлорид-ионов при концентрации оксалат-ионов менее 3 г/дм³ ВПТ в хлоридсодержащих растворах заметно превышает соответствующие значения для нитратных сред. Это связано, по-видимому, с тем, что в данном диапазоне pH продуктами анодного окисления хлорид-ионов являются гипохлорит-ионы и свободная хлорноватистая кислота [18], которые являются сильными окислителями и с высокой скоростью реагируют с оксалат-ионами.

Такой же эффект присутствия хлорид-ионов наблюдается и в кислой среде (рис. 8). Однако в данных условиях он выражен слабее ввиду того, что в кислых средах хлорид-ионы окисляются на аноде с выделением газообразного хлора, который ввиду относительно низкой растворимости в воде выводится из раствора с газовой фазой.

В табл. 1 приведены значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr на синтетическом цеолите NaA в исходном растворе состава, г/дм³: NaNO₃ 10, оксалат-ион 2.0, pH 7.0 и в растворе приведенного состава после электрохимического окисления. Условия ЭХО: $I = 0.8$ А, $U = 2.9$ В, время 6 ч.

Значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr на синтетическом цеолите NaA в исходном растворе и после проведения ЭХО ($I = 0.8$ А, $U = 2.9$ В, время 6 ч)

Полученные результаты показывают, что при проведении электрохимического окисления концентрация оксалат-ионов снижается более, чем в 10 раз, при этом коэффициент распределения ^{90}Sr на синтетическом цеолите NaA увеличивается примерно в 4 раза.

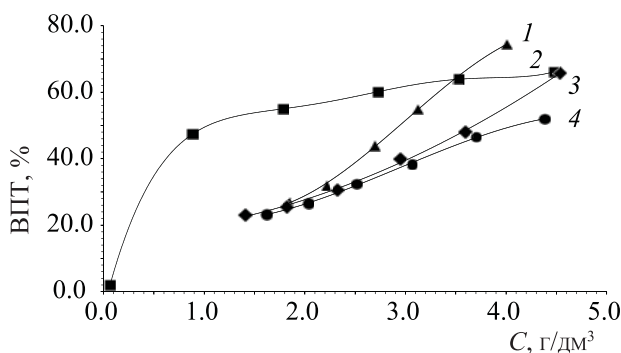


Рис. 7. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов в растворе 10 г/дм³ NaNO₃ с pH 7.0 (1) и в том же растворе, дополнительно содержащем хлорид (2), сульфат (3) и борат-ионы (4).

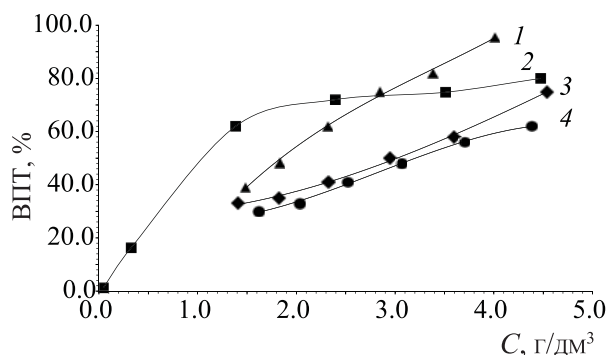


Рис. 8. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов в растворе 10 г/дм³ NaNO₃ с pH 3.0 (1) и в том же растворе, дополнительно содержащем хлорид (2), сульфат (3) и борат-ионы (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что метод электрохимического окисления (ЭХО) с использованием электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06 может быть использован для удаления оксалат-ионов из водных растворов. Деструкция оксалат-ионов происходит за счет их анодного окисления, а также за счет взаимодействия с продуктами анодного окисления воды – молекулярным и атомарным кислородом, гидроксил-радикалами, пероксидом водорода, обладающими высокой окислительной способностью.

Эффективность ЭХО зависит от pH раствора, плотности тока, а также присутствия посторонних анионов. Электрохимическое окисление наиболее эффективно протекает в слабокислых средах при анодной плотности тока не более 160 А/м². Присутствие хлорид-ионов в обрабатываемом растворе в нейтральных и слабокислых средах приводит к увеличению скорости электрохимической деструкции оксалат-ионов. В присутствии сульфат- и борат-ионов эффективность ЭХО во всем исследованном диапазоне pH (3–10) несколько снижается. Проведение электрохимического окисления оксалат-содержащего раствора в течение 6 ч позволяет увеличить коэффициент распределения ⁹⁰Sr на синтетическом цеолите NaA примерно в 4 раза.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябчиков Б.Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
2. *Милютин В.В., Гелис В.М., Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 1. С. 60–61.
3. *Когановский А.М.* Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наук. думка, 1983. 240 с.
4. *Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Г.* Озонирование в процессах очистки воды. М.: ДеЛи принт, 2007. 363 с.
5. *Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Милютин В.В., Ершов Б.Г.* // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 319–322.
6. *Фиошин М.Я., Смирнова М.Г.* Электросинтез окислителей и восстановителей. Л.: Химия, 1981. 2-е изд. 212 с.
7. *Яковлев С.В., Красноборожье И.Г., Рогов В.М.* Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат, 1987. 312 с.
8. *Косяков В.Н., Яковлев Н.Г., Велешко И.Е.* // Четвертая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Озерск, 2003. С. 189.
9. *Бахир В.М., Задорожний Ю.Г.* Патент RU 2078737. Заявл. 26.05.1994. Оpubл. 10.05.1997.
10. *Бахир В.М., Задорожний Ю.Г.* Патент RU 2091320, Заявл. 9.02.1996. Оpubл. 27.09.1997.
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. *Милютин В.В., Гелис В.М., Козлитин Е.А., Дмитриев С.А., Адамович Д.В.* // Шестая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2009»: Тез. докл. М., 12–16 октября 2009 г. Озерск: Маяк, 2009. С. 279.
14. *Савкин А.Е., Моренова А.Г., Захарова Е.В., Родыгина Н.И.* // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 4. С. 363–365.
15. *Зимон А.Д., Пикалов В.К.* Дезактивация. М.: ИздАТ, 1994. 336 с.
16. *Матюха В.А., Матюха С.В.* Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. М.: ИздАТ, 2008. 3-е изд. 607 с.
17. *Якименко Л.М.* Электролиз воды. М.: Химия, 1970. 264 с.
18. *Никитин И.В.* Химия кислородных соединений галогенов. М.: Наука, 1985. 104 с.