

## Экспериментальные исследования деструкции этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в водных растворах с высокой концентрацией азотнокислого натрия при воздействии импульсного широкополосного ультрафиолетового излучения

# 06, июнь 2013

DOI: 10.7463/0613.0577231

Ивахненко Е.Ю., Камруков А.С., Козлов Н.П., Новиков Д.О., Яловик М.С.  
УДК 621.039.7

Россия, НИИ ЭМ МГТУ им. Н.Э. Баумана  
[ekat.ivah@gmail.com](mailto:ekat.ivah@gmail.com)

### Введение

Одной из задач в обеспечении радиационной безопасности при эксплуатации атомных электростанций (АЭС) является решение проблемы очистки и переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), образующихся при проведении работ по дезактивации оборудования и эксплуатации спецпрачечных [1]. Радиоактивные вещества в сточных водах АЭС находятся в виде простых и комплексных ионов, нейтральных молекул и коллоидных частиц. Основными опасными радионуклидами являются  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  и  $^{54}\text{Mn}$ . Для радионуклидов цезия характерна ионная форма, и они эффективно извлекаются селективной сорбцией [2]. Радионуклиды кобальта и марганца находятся в форме комплексов с соединениями, которые используются для дезактивации оборудования. На АЭС часто такими веществами являются этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) и щавелевая кислоты. Они образуют с радионуклидами прочные комплексы, и поэтому для извлечения радионуклидов необходимо разрушить ЭДТА и щавелевую кислоту.

Процесс деструкции металлоорганических комплексов может происходить при добавлении различных окислителей, таких как пероксид водорода, озон и т.д [3]. Однако, этот процесс в чистом виде является малоэффективным и продолжительным по времени.

Известно [4], что для повышения эффективности процессов деструкции металлоорганических комплексов в присутствии вышеуказанных окислителей применяется

ультрафиолетовое (УФ) излучение. В качестве его источника обычно применяется ртутные лампы, основными недостатками которых являются малая интенсивность излучения в УФ области и линейчатый спектр [5].

Решение задачи фотохимического окисления ЭДТА усложняется тем, что в сточных водах АЭС часто присутствует азотнокислый натрий ( $\text{NaNO}_3$ ), который образуется при дезактивации оборудования с применением азотной кислоты и щелочи при регенерации ионно-обменных смол. Наличие  $\text{NaNO}_3$  в значительных количествах (концентрации порядка нескольких граммов в литре) замедляет деструкцию органических соединений из-за поглощения значительной доли УФ излучения в рабочей области спектра от 200 до 300 нм [6].

В настоящее время одной из наиболее перспективных технологий деструкции сложных органических соединений в водных растворах является комбинированная плазменно-оптическая технология. Эта технология предусматривает облучение водных растворов, содержащих органические соединения, высокоинтенсивным импульсным широкополосным ультрафиолетовым излучением с добавлением окислителей и катализаторов [7]. Источниками излучения являются импульсные ксеноновые лампы, имеющие сплошной спектр излучения и высокую плотность потока мощности энергетического воздействия.

Технология основана на цепном окислении примесей гидроксильными радикалами, образованными при фотолизе окислителей. Высокая эффективность обусловлена синергетическим эффектом, заключающимся в многократном взаимном усилении воздействий от УФ излучения и окислителей.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности глубокого окисления ЭДТА (вплоть до практически полной минерализации продуктов деструкции, которые также образуют металлоорганические комплексы с радиоактивными элементами) под воздействием импульсного широкополосного УФ излучения с применением пероксида водорода.

### **Методика проведения экспериментальных исследований**

Объектом исследований являлись водные растворы, содержащие ЭДТА, пероксид водорода и азотнокислый натрий ( $\text{NaNO}_3$ ) с концентрациями соответственно 100 мг/л, 3 г/л и 4 г/л.

Растворы с толщиной слоя 5 мм в открытом сосуде диаметром 10 см подвергались облучению импульсной ксеноновой лампой ИНП 7/120 с расстояния 17 см. Лампа работала в следующем режиме: энергия в импульсе – 180 Дж, длительность импульса - 150 мкс, частота следования - 2 Гц, яркостная температура лампы ~ 8 000 К. Доза УФ излучения (в диапазоне длин волн от 210 до 300 нм) на поверхности раствора составляла 3 мДж/см<sup>2</sup> за один импульс.

Концентрация ЭДТА определялась спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности исследуемого раствора на длине волны 502 нм при смешении с сульфатсалициловой кислотой (SSAL) и трёххлористым железом (FeCl<sub>3</sub>).

Идентификация промежуточных продуктов деструкции ЭДТА производилась на жидкостном хроматомасс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020.

### Экспериментальные результаты

УФ облучению подвергались:

- раствор № 1, содержащий ЭДТА и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с начальными концентрациями 100 мг/л и 1 г/л соответственно;

- раствор № 2, содержащий ЭДТА, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaNO<sub>3</sub> с начальными концентрациями 100 мг/л, 3 г/л и 4 г/л соответственно.

Экспериментальные результаты приведены на рисунке 1.

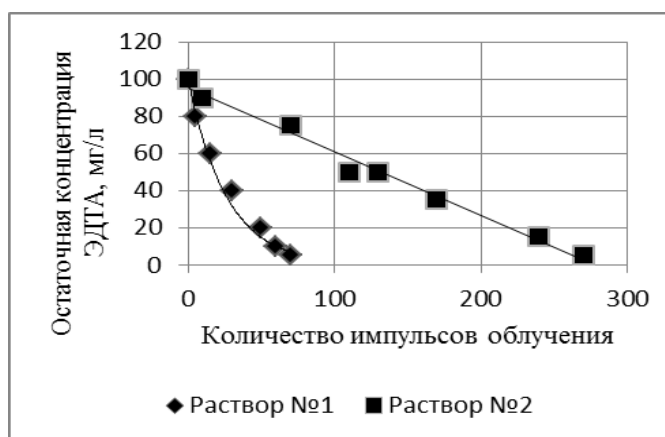


Рисунок 1 - Зависимость остаточной концентрации ЭДТА от количества импульсов облучения растворов № 1 и № 2

Представленные данные позволяют определить значения требуемой энергии УФ облучения для деструкции ЭДТА в диапазоне концентраций от 5 до 100 мг/л. При этом

учитывалось, что энергия УФ облучения раствора равна  $E = \varepsilon \cdot N \cdot S$ , где  $\varepsilon$  - поверхностная плотность УФ облучения в одном импульсе, Дж/см<sup>2</sup>; N - количество импульсов; S - облучаемая поверхность раствора, см<sup>2</sup>; E - энергия УФ облучения раствора, Дж. Значение массы ЭДТА определяется величиной  $m = C \cdot V$ , где m – масса ЭДТА, мг; C – концентрация ЭДТА в растворе, мг/л; V – объём раствора, л.

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рисунке 2 в виде зависимостей требуемой энергии УФ облучения для деструкции ЭДТА, содержащейся в 1 л растворов. Видно, что добавка в водный раствор NaNO<sub>3</sub> с концентрацией 4 г/л требует увеличения приблизительно в 3 - 3,5 раза затрат энергии УФ облучения, необходимой для деструкции ЭДТА даже при толщине слоя облучения 5 мм.

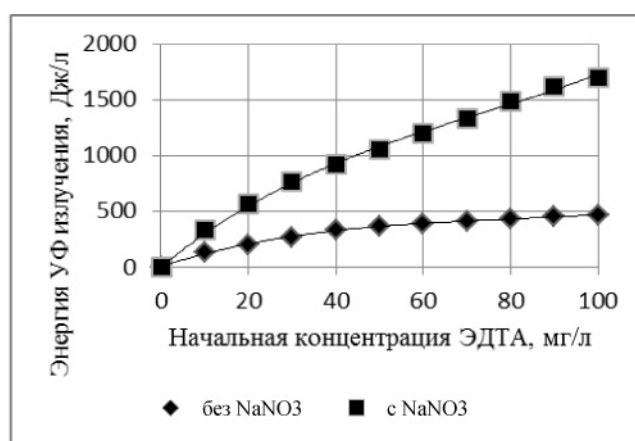


Рисунок 2 - Энергия УФ облучения, необходимая для деструкции ЭДТА, содержащегося в 1 л при разных начальных концентрациях (данные для концентраций ниже 5 мг/л – экстраполяция)

Проведённые эксперименты позволяют также оценить энергозатраты на деструкцию ЭДТА, находящейся в 1 м<sup>3</sup> водного раствора с разными начальными концентрациями (оценки сделаны с учётом расчетной эффективности преобразования электрической энергии лампы в УФ излучение, равной 6 %). Эти данные приведены в таблице 1. Они свидетельствуют о том, что для разрушения ЭДТА, присутствующей в растворах после дезактивации оборудования (как правило в концентрациях от 10 до 15 мг/л), требуются относительно небольшие затраты электроэнергии (1,5 – 2) кВт·ч/м<sup>3</sup>.

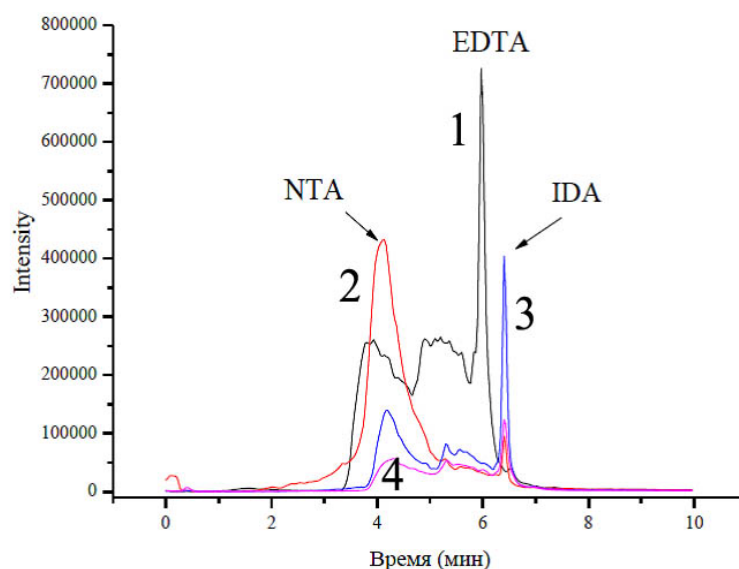
Таблица 1 - Энергозатраты на деструкцию ЭДТА в отсутствии и в присутствии  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией 4 г/л

Начальная концентрация ЭДТА в растворе, мг/л		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Энергозатраты, кВт·ч/м <sup>3</sup>	Без $\text{NaNO}_3$ (концентрация пероксида водорода 1, г/л)	0,6	0,9	1,2	1,5	1,7	1,8	1,9	2	2,1	2,2
	В присутствии $\text{NaNO}_3$ (концентрация пероксида водорода 3 г/л)	1,5	2,6	3,5	4,3	4,9	5,5	6,1	6,9	7,5	7,9

### Идентификация промежуточных продуктов деструкции ЭДТА

Идентификация промежуточных продуктов деструкции ЭДТА-иона производилась на жидкостном хроматомасс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020. Метод ионизации – распыление в электрическом поле (ESI). Использовалось программное обеспечение LabSolutions LCMS Ver. 5.31 и базы данных NIST MS Search 2.0f, MassBank service и METLIN Metabolite Search. Облучению подвергались водные растворы, содержащие ЭДТА, пероксид водорода и  $\text{NaNO}_3$  с концентрациями соответственно 15 мг/л, 3 мг/л, 4 мг/л.

Хроматограмма продуктов деструкции водного раствора, содержащего ЭДТА и  $\text{NaNO}_3$ , после облучения показана на рисунке 3.



1 - водный раствор без облучения; 2 - водный раствор после облучения 60 импульсами, энергия УФ облучения раствора  $0,36 \text{ Дж/см}^3$ ; 3 - водный раствор после облучения 100 импульсами, энергия УФ облучения раствора  $0,6 \text{ Дж/см}^3$ ; 4 - водный раствор после облучения 500 импульсами, энергия УФ облучения раствора  $3 \text{ Дж/см}^3$ .

Рисунок 3 - Хроматограмма продуктов деструкции водного раствора после облучения

Из этого рисунка видно, что при облучении раствора с энергией УФ облучения  $0,36 \text{ Дж/см}^3$  происходит практически полная деструкция ЭДТА. При этой энергии облучения появляются продукты деструкции ЭДТА, а именно нитрилотриуксусная кислота (NTA) и небольшое количество иминодиуксусной кислоты (IDA) (см. также рисунок 4). Дальнейшее воздействие УФ облучения (энергия УФ облучения  $0,6 \text{ Дж/см}^3$ ) увеличивает количество IDA и снижает NTA. При этом, как видно из рисунка 4, на масс-спектре появляется интенсивный пик молекулы  $\text{CO}_2$  - одного из продуктов частичной минерализации ЭДТА. При дальнейшем облучении с энергией до  $3 \text{ Дж/см}^3$  продукты деструкции присутствуют в меньших количествах, но доза УФ излучения недостаточна для полной минерализации ЭДТА. Ввиду того, что продукты деструкции ЭДТА также образуют комплексные соединения с радионуклидами, достижение полной минерализации ЭДТА и продуктов ее распада является необходимым условием для извлечения радионуклидов. Таким образом, данный эксперимент показывает, что для полной минерализации ЭДТА затраты энергии УФ излучения более чем на порядок величины превышают затраты на деструкцию.

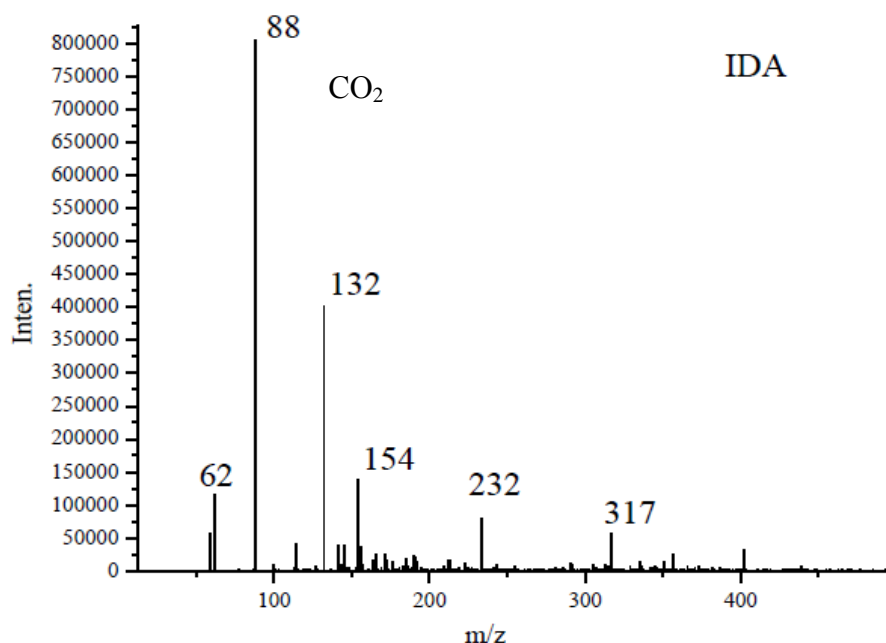


Рисунок 4 - Масс-спектр после УФ облучения раствора в тонком (5 мм) слое с энергией  $0,6 \text{ Дж/см}^3$

### Заключение

Проведённые эксперименты показали достаточно высокую эффективность деструкции ЭДТА в водных растворах при облучении высокоинтенсивным УФ излучением сплошного спектра с применением пероксида водорода. Однако разрушение ЭДТА не решает проблему очистки ЖРО от радионуклидов. Для этого требуется полная минерализация ЭДТА, при этом энергозатраты возрастают более чем на порядок величины. Поэтому требуется проведение дальнейших исследований с целью снижения этих энергозатрат.

### Список литературы

1. Combined Methods for Liquid Radioactive Waste Treatment: Final report of a co-ordinated research project 1997–2001 / International Atomic Energy Agency. Vienna: IAEA, 2003. 246 p. (IAEA-TECDOC-1336).
2. Арустамов А.Э., Зинин А.В., Красников П.В., Прилепо Ю.П., Перевезенцев В.В., Савкин А.Е., Свитцов А.А., Хубецов С.Б. Метод ионселективной очистки жидких радиоактивных отходов атомных станций // Безопасность жизнедеятельности. 2005. № 11. С. 13-16.

3. Лагунова Ю.О. Использование озона и пероксида водорода для окислительного разложения органических комплексонов в процессах очистки жидких радиоактивных отходов: дис. ... канд. хим. наук. М., 2012. 165 с.
4. Ku Y., Wang L., Shen Y. Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process // J. Hazard. Mater. 1998. Vol. 60. P. 41-55.
5. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. Photochemical processes for water treatment // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. P. 671-698.
6. Jiraroj D., Unob F., Hagege A. Degradation of Pb-EDTA complex by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process // Water Research. 2006. Vol. 40, no. 1. P. 107-112.
7. Ершов Б.Г., Камруков А.С., Козлов Н.П., Селивёрстов А.Ф. Новая фотохимическая технология переработки жидких радиоактивных отходов // Сб. науч. тр. VI Международ. Симпозиума по радиационной плазмодинамике РПД-2003. М.: НИЦ «Инженер», 2003. С. 81-82.



**Experimental studies of degradation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solutions with high concentration of sodium nitrate under pulsed broadband ultraviolet radiation**

# 06, June 2013

DOI: 10.7463/0613.0577231

Ivahnenko E.U., Kamrukov A.S., Kozlov N.P., Novikov D.O., Yalovik M.S.

Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russian Federation  
[ekat.ivah@gmail.com](mailto:ekat.ivah@gmail.com)

Experimental results of degradation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) under pulsed broadband UV radiation in the presence of hydrogen peroxide are presented in this article. The object of research was an aqueous solution containing EDTA with the initial concentration of 15 to 100 mg/l and sodium nitrate ( $\text{NaNO}_3$ ) with the initial concentration of 4 g/l. Energy consumption for degradation and complete mineralization of ethylenediaminetetraacetic acid degradation products was estimated depending on the initial concentration of the acid, presence or absence of sodium nitrate and hydrogen peroxide at the concentration of 3 g/l.

**Publications with keywords:** sodium nitrate, degradation, pulsed broadband ultraviolet radiation, salinity, hydrogen peroxide, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)  
**Publications with words:** sodium nitrate, degradation, pulsed broadband ultraviolet radiation, salinity, hydrogen peroxide, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

## References

1. *Combined Methods for Liquid Radioactive Waste Treatment: Final report of a coordinated research project 1997–2001*. International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEA, 2003. 246 p. (IAEA-TECDOC-1336).
2. Arustamov A.E., Zinin A.V., Krasnikov P.V., Prilepo Iu.P., Perevezentsev V.V., Savkin A.E., Svittsov A.A., Khubetsov S.B. Metod ionselektivnoi ochildki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov atomnykh stantsii [The method of ion selective purification of liquid radioactive waste of nuclear power stations]. *Bezopasnost' zhiznedeiatel'nosti* [Life safety], 2005, no. 11, pp. 13-16.

3. Lagunova Iu.O. *Ispol'zovanie ozona i peroksida vodoroda dlia okislitel'nogo razlozheniia organicheskikh kompleksonov v protsessakh ochildki zhidkikh radioaktivnykh otkhodo. Kand. diss.* [The use of ozone and hydrogen peroxide for the oxidative decomposition of organic chelating in processes of purification of liquid radioactive waste. Cand. diss.]. Moscow, 2012. 165 p.
4. Ku Y., Wang L., Shen Y. Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Hazard. Mater.*, 1998, vol. 60, pp. 41-55.
5. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 1993, vol. 93, pp. 671-698.
6. Jiraroj D., Unob F., Hagege A. Degradation of Pb-EDTA complex by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. *Water Research*, 2006, vol. 40, no. 1, pp. 107-112.
7. Ershov B.G., Kamrukov A.S., Kozlov N.P., Seliverstov A.F. Novaia fotokhimicheskaia tekhnologiya pererabotki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov [New photochemical technology for processing of liquid radioactive waste]. *Sb. nauch. tr. 6 Mezhdunarod. Simpoziuma po radiatsionnoi plazmodinamike RPD-2003* [Proc. of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Radiation Plasma Dynamics RPD-2003]. Moscow, SIC «Inzhener» Publ., 2003, pp. 81-82.