

УДК 628.16.087

## Электрохимический метод очистки водных растворов от ионов металлов

А. Н. ЮРТАЕВА<sup>1</sup>, А. Я. СВАРОВСКИЙ<sup>1</sup>, А. А. КОЛЕСНИКОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета МИФИ, проспект Коммунистический, 65, Томская обл., Северск 636036 (Россия)

E-mail: d086san@mail.ru

<sup>2</sup>Томский государственный университет, проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

(Поступила 22.04.14; после доработки 19.12.14)

### Аннотация

Предложен метод электрохимической очистки водных растворов от ионов металла в разделенной пассивной мембраной электрохимической ячейке путем их замены на ионы водорода. Определены условия, усиливающие эффекты концентрирования и удаления ионов металлов из растворов с малой исходной концентрацией солей сильно- и слабодиссоциирующих кислот.

**Ключевые слова:** ионы металлов, отходы, электрохимическая ячейка, концентрирование, очистка, диссоциация

### ВВЕДЕНИЕ

В ряде технологических процессов возникает проблема очистки сбросных водных растворов от ионов металлов, в частности от радиоактивных изотопов [1, 2]. Традиционно для этих целей применяются три метода: 1) выпаривание; 2) очистка раствора методом сорбции или ионного обмена; 3) очистка раствора на селективных сорбентах. Выпаривание – наиболее энергоемкий процесс, особенно при низкой концентрации солей в растворе. При очистке раствора от радиоактивных ионов металлов методом ионного обмена необходимо очищать и утилизировать регенерационный и отмывочный растворы [3], что снижает эффективность данного метода. Очистка раствора на селективных сорбентах сопряжена с образованием значительных объемов отработанного сорбента и с затратами на их захоронение [4, 5].

Рассмотрим возможность снижения затрат и увеличения эффективности этих методов за счет включения в процесс предварительной электрохимической обработки раствора. Благодаря предварительной очистке от ионов металла электрохимическим методом, объемы раствора, очищаемого на селективных сорбентах либо ионным обменом, могут быть увеличены.

Цель данной работы – определение условий эффективной очистки раствора от ионов металла в разделенной пассивной мембраной электрохимической ячейке путем их замены на ионы водорода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены в условиях непроточного режима работы электролитической ячейки, однако на практике электрохи-

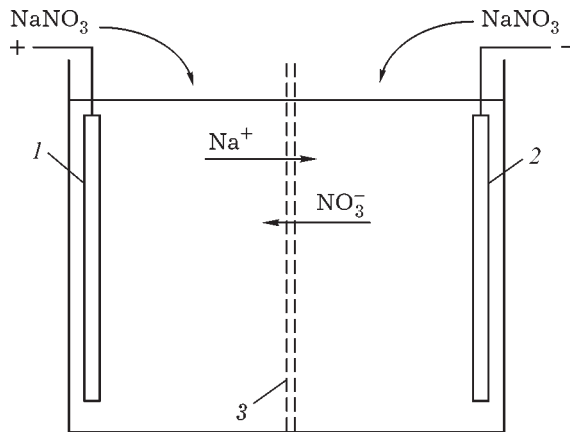


Рис. 1. Схема экспериментальной электрохимической ячейки: 1 – анод; 2 – катод; 3 – брезентовая мембрана.

мическая ячейка аппарата очистки должна иметь проточные камеры, чтобы обеспечить непрерывный режим работы.

Схема экспериментальной электролитической ячейки, анодная и катодная камеры которой заполнены раствором соли азотнокислого натрия, показана на рис. 1. Исходная концентрация соли в растворе в каждом эксперименте составляла  $3 \text{ кг/м}^3$ . Разделяющей мембраной анодной и катодной камер служила брезентовая ткань типа 11211 ПВ. Заполняемый раствором объем камеры равен  $80 \text{ см}^3$ , площадь графитового электрода –  $50 \text{ см}^2$ .

На электроды подавалось постоянное напряжение от 10 до 30 В. Напряжение выбиралось такое, чтобы плотность тока на электродах составляла  $0.5 \text{ А/м}^2$ . При более высокой плотности тока рабочая поверхность графитового анода заметно разрушалась. Протекающий через раствор электрический заряд определяли по величине силы тока и време-

ни его протекания. Максимальное время электролиза в экспериментах было равным 40 мин.

Для измерения электропроводности получаемых растворов использовали измерительную ячейку (рис. 2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Использование непроточной электрохимической ячейки, разделенной пассивной мембраной на анодную часть, которая заполнена анолитом, и катодную часть с католитом, позволяет за счет электролиза уменьшить концентрацию катионов в анолите и повысить их концентрацию в католите.

Пробы из анодной камеры содержали остаток соли и кислоты. Раствор выпаривали до сухого остатка для удаления кислоты. Затем сухой остаток соли растворяли в  $10 \text{ см}^3$  дистиллята, переливали раствор в измерительную ячейку и измеряли протекающий через нее переменный ток.

По образцам контрольных концентраций растворов для каждой соли составляли график зависимости силы тока, протекающего через измерительную ячейку, от концентрации соли в растворе. На основании полученных данных определяли концентрации раствора соли в анолите или католите.

Для установления влияния добавки уксусной кислоты в катодной камере на очистку анолита проводили сравнительные эксперименты с подкислением и без подкисления.

Полученные результаты по электрохимической очистке растворов солей от ионов металлов представлены на рис. 3–5. На графиках показаны в размерном и безразмерном видах зависимости концентраций ионов металла в анодной камере от величины заряда прошедшего через раствор, где  $C_0$  – начальная концентрация ионов металла в растворе;  $Q^*$  – полный заряд катионов металла, находящихся в солевом растворе анодной камеры;  $C$  – переменная концентрация соли;  $Q$  – электрический заряд, пропущенный через раствор. При исходной концентрации солей  $3 \text{ кг/м}^3$  и объеме анолита  $80 \text{ см}^3$  для растворов азотнокислых солей натрия, стронция, кобальта и цезия величина  $Q^*$  равна 280, 220, 260 и 120 Кл соответственно. Для уксуснокис-

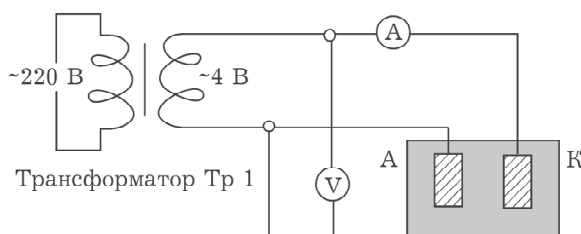


Рис. 2. Схема измерительной ячейки.

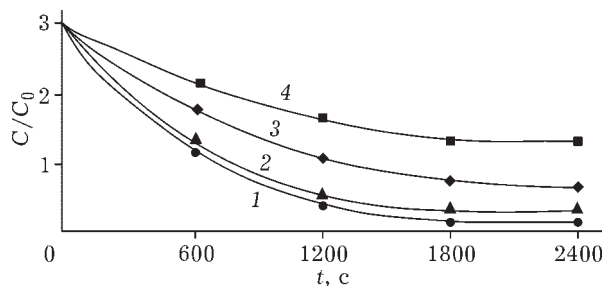


Рис. 3. Зависимости концентрации соли натрия в анолите  $C/C_0$  от времени  $t$  при силе тока в электрохимической ячейке, равной 0.5 А: 1 –  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , с добавлением в католит  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 2 –  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; 3 –  $\text{NaNO}_3$ , с добавлением в католит  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 4 –  $\text{NaNO}_3$ .

лого натрия  $Q^* = 280$  Кл. Процесс проводился при условии равных объемов в анодной и катодной камерах.

С целью показать влияние кислотного остатка на процесс очистки анолита соли проведены два эксперимента: в первом случае раствор содержал азотнокислый натрий, во втором – уксуснокислый натрий. Для натрия, входящего в состав соли слабодиссоциирующей уксусной кислоты, эффект очистки на порядок превышает эффект очистки от ионов натрия азотнокислой соли сильной азотной кислоты (см. рис. 3). При подкислении католита уксусной кислотой до 3 % наблюдается усиление эффекта очистки анолита.

Из данных рис. 4 следует, что при очистке от различных ионов растворов солей кислот с малой степенью диссоциации исходная концентрация ионов металла в анолите может быть снижена в 30 раз. При этом для

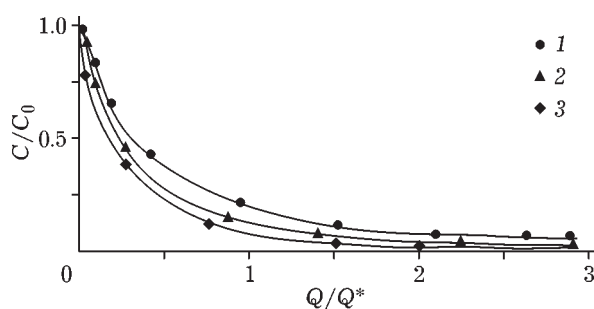


Рис. 4. Зависимости концентрации соли в анолите  $C/C_0$  от пропущенного через раствор электрического заряда  $Q/Q^*$  для растворов солей кислот с малой степенью диссоциации: 1 –  $\text{NaHCO}_3$ ; 2 –  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; 3 –  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .

ионов различных металлов результаты отличаются незначительно.

Из данных рис. 5, а следует, что эффективность очистки анолита от катионов растворов солей кислот с высокой степенью диссоциации (см. рис. 5, а) значительно ниже, чем для солей слабодиссоциирующих кислот: достигнуто лишь трехкратное уменьшение исходной концентрации соли в анолите.

При подкислении раствора катодной камеры уксусной кислотой эффективность очистки возрастает (см. рис. 5, б). Максимальный коэффициент очистки для солей кислот с высокой степенью диссоциации достигает 20–30 ед.

Судя по данным рис. 4, 5, вид катиона металла не влияет существенно на эффективность процесса очистки анолита. Кислотность анолита с уксуснокислым натрием после 15 мин электролиза составила рН 4.1, тогда как для азотнокислого натрия – рН 3.2. Меньшая концентрация иона водорода для слабодиссоциирующей уксусной кислоты в анолите приводит к тому, что доля паразитного тока ионов водорода уменьшается, а эффективность очистки анолита становится выше. Уменьшение концентрации солей в анолите при равных объемах католита и анолита со-

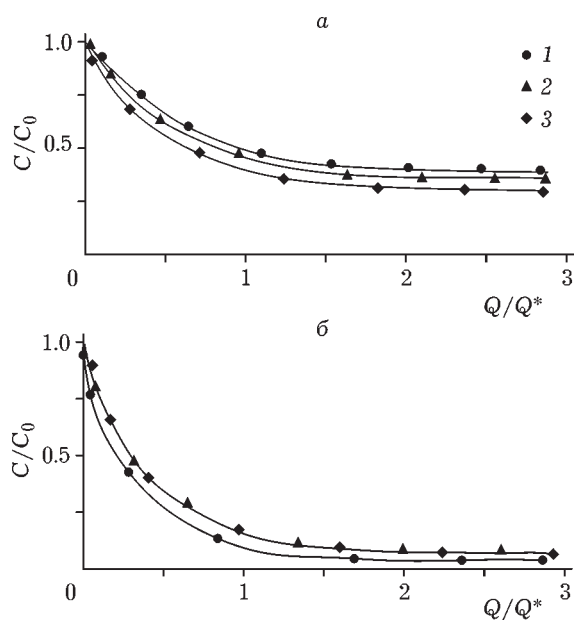


Рис. 5. Зависимости концентрации солей в анолите  $C/C_0$  от пропущенного через раствор электрического заряда  $Q/Q^*$  для солей азотной кислоты без подкисления католита (а) и при внесении 3 % уксусной кислоты (б): 1 –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 2 –  $\text{NaNO}_3$ , 3 –  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

ответствует не более чем двукратному увеличению концентрации соли в католите. Снижение концентрации соли в анолите, по-видимому, связано с увеличением концентрации соли в католите, поэтому нами проведены эксперименты с концентрированием солей в католите более чем в два раза.

В этом случае в подкисленном 3 % уксусной кислотой католите после 15 мин электролиза проводилась замена анолита исходным раствором. При неизменном католите после каждых 15 мин раствор анолита 12 раз заменялся исходным раствором. Таким способом моделировалась проточная электрохимическая ячейка с 12-кратным превышением пропускаемого объема анолита по отношению к объему католита. В результате для раствора уксуснокислого натрия концентрация соли в каждой из 12 отобранных проб анолита составляла 0.15 кг/м<sup>3</sup>. Концентрация соли в растворе полученного католита достигала примерно 30 кг/м<sup>3</sup>. При использовании раствора азотнокислого натрия в аналогичном эксперименте получены результаты на порядок хуже. За 15 мин концентрация соли в анолите уменьшилась в 3–4 раза и составила 0.4–0.5 кг/м<sup>3</sup>. После 10 замен анолита концентрация азотнокислого натрия в католите достигла 23–25 кг/м<sup>3</sup>.

Предлагаемый метод очистки раствора от ионов металла основан на миграционном переносе ионов через пассивную мембрану под действием градиента электрического потенциала. Поскольку разность между максимальной и минимальной подвижностью ионов металлов невелика (максимальная величина отношения эквивалентных электропроводностей электролитов для ионов металлов не превышает 1.6 [3]), различные виды ионов металла при миграционном переносе под действием электрического поля ведут себя схожим образом. Столь же незначительны различия в подвижности у кислотных остатков. Однако вид кислотного остатка существенным образом влияет на процесс переноса ионов в католит и анолит, так как по степени диссоциации кислоты многократно отличаются друг от друга. Например, степень диссоциации азотной кислоты в 200 раз превосходит степень диссоциации уксусной кислоты [6].

На электродах происходит выделение водорода и водорода. Образование при элект-

ролизе ионов водорода в анодной части приводит к тому, что протекающий ток только частично переносит ионы натрия из анолита в катодную часть. Остальная часть тока является паразитной, переносит в катодную часть ионы водорода и снижает тем самым скорость процесса очистки. Эквивалентная электропроводность ионов водорода в 7 раз превосходит эквивалентную электропроводность натрия [3]. Поэтому токи, соответствующие ионам водорода и натрия, будут одинаковыми по величине, когда концентрация в анолите ионов натрия будет в 7 раз выше концентрации ионов водорода. Таким образом, чем глубже очистка анолита от ионов натрия, тем большим должен быть перерасход тока, обусловленный паразитным переносом ионов водорода. После достижения определенной концентрации ионов натрия в катодной камере возникает обратный ток ионов натрия в анодную часть. Связано это с тем, что при повышении концентрации ионов натрия в катодной камере растет концентрация анионов гидроксила и кислотного остатка в католите. Электропроводность католита из-за высокой концентрации ионов начинает превышать электропроводность анолита, а напряженность электрического поля в анодной камере становится выше по сравнению с катодной. В результате сила тока анионов из катодной камеры становится выше по сравнению с силой тока катионов из анодной камеры. Для нейтрализации этого явления катионы металла и водорода переходят из катодной камеры в анодную. Обратный ток нейтрализует избыточный заряд анионов, поступающих в анодную камеру, и при повышении концентрации катионов в католите снижается эффект очистки анолита от ионов металла.

Добавление в католит уксусной кислоты в количестве нескольких процентов повышает эффект очистки анолита и концентрацию катионов металлов в католите. Это связано с тем, что анионы уксусной кислоты, поступающая из католита в анолит, связывают ионы водорода за счет малой степени диссоциации этой кислоты. В результате уменьшается паразитный ток ионов водорода из анолита в католит.

Добавление в католит сильных кислот с высокой степенью диссоциации приводит к об-

ратному эффекту. Снижение эффекта очистки обусловлено повышением концентрации в анолите анионов сильнодиссоциирующей кислоты, поступающих из католита. Как следствие, в анолите растет концентрация ионов водорода, компенсирующих заряд анионов. Это приводит к увеличению паразитной доли тока, соответствующей переходу ионов водорода в католит.

Таким образом, для солей, соответствующих кислотам с малой степенью диссоциации, коэффициенты очистки анолита от ионов металлов и концентрирования этих ионов в католите на порядок превышают коэффициенты для солей сильных кислот. Подкисление католита несколькими процентами слабодиссоциирующей кислоты в несколько раз увеличивает эффект очистки от ионов металла анолита и концентрирования этих ионов в католите, тогда как подкисление сильнодиссоциирующей кислотой снижает эффект очистки анолита.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Для очистки растворов от радиоактивных ионов металлов объем очищаемого раствора на сорбентах или ионным обменом при определенных условиях может быть увеличен за счет предварительной очистки раствора электрохимическим методом.

При проведении экспериментов с солями слабодиссоциирующих кислот при 20-30-кратном снижении концентрации ионов металлов в анолите может быть достигнуто 20-кратное увеличение их концентрации в католите. Эффективность процесса очистки анолита можно повысить за счет 2-5 % подкисления католита уксусной или другой слабой кислотой. Соли сильных кислот подвергаются очистке значительно хуже по сравнению с солями слабодиссоциирующих кислот очистка. Без подкисления католита удастся достичь только 2-3-кратного уменьшения концентрации соли сильнодиссоциирующей кислоты в анолите.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Калухин С. А., Коновалова Н. А., Горбачева М. П., Красавина Е. П., Румер И. А., Мизина Л. В., Гредина И. В. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 3. С. 242-248.
- 2 Никифоров А. С., Кулеченко В. В., Жихарев М. И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
- 3 Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
- 4 Воронина А. В., Семенцев В. С. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 329-333.
- 5 Сваровский А. Я., Стриханов М. Н., Жиганов А. Н. Технология и оборудование обезвреживания жидких радиоактивных отходов: учеб. пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 500 с.
- 6 Перельман В. И. Краткий справочник химика. М.: Химия, 1964. 624с.