

турного ядерного реактора с твердым теплоносителем. — Атомная энергия, 2007, т. 103, вып. 3, с. 156—161.

3. **Дмитриев А.М., Кавун О.Ю., Хренников Н.Н., Пискунова Н.А.** Оценка технологических параметров высокотемпературного реактора с твердым теплоносителем в режиме выработки электроэнергии. — Там же, 2008, т. 104, вып. 4, с. 203—207.

4. **Денискин В.П., Дмитриев А.М., Наливаев В.И., Федик И.И.** Ядерный энергетический реактор на тепловых нейтронах с твердым теплоносителем. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2008, № 3, с. 1121—1122.

5. **Денискин В.П., Дмитриев А.М., Наливаев В.И. и др.** Некоторые результаты исследования и перспективы развития высокотемпературного энергетического реак-

тора с твердым теплоносителем. — Атомная энергия, 2005, т. 99, вып. 5, с. 358—365.

6. **Дмитриев А.М., Кавун О.Ю., Хренников Н.Н.** Исследование переходного процесса полного обесточивания высокотемпературного реактора с твердым теплоносителем. — Ядерная и радиационная безопасность, 2008, № 4(50), с. 24—33.

7. **Маершин А.А.** Тепловыделяющие элементы с виброуплотненным оксидным топливом. Димитровград, ГНЦ РФ НИИАР, 2007. 327 с.

8. **Черников А.С., Михайличенко Л.И., Орлов Г.В., Курбаков С.Д.** Микротрещины ВТГР. Свойства материалов покрытий и результаты предреакторных испытаний. — Атомная энергия, 1990, т. 68, вып. 3, с. 181—186.

Поступила в Редакцию 30.12.10

УДК 66.074.43;661.487

ХИМИЧЕСКИЙ ПОГЛОТИТЕЛЬ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Громов О.Б., Медведев М.В., Никонов В.И., Середенко В.А. (ОАО «ВНИИХТ», г. Москва), Боровков В.С., Зернаев П.В., Крутых В.Н., Кураев В.В., Мазин В.И. (ОАО «СХК» им. М.В. Ломоносова, г. Северск), Михеев П.И. (МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)

Необходимость испытаний модернизированной мерсеризованной древесины в условиях эксплуатации газопылеулавливающей установки как последней санитарной стадии обезвреживания газовых смесей обусловлена недостаточной степенью очистки от галогенсодержащих веществ, имеющих небольшую химическую активность при взаимодействии с мраморной крошкой. Технический нормируемый выброс Завода разделения изотопов ОАО «Сибирский химический комбинат» составляет 3 мг HF/м³. В древесных поглотителях основной поглотительный реагент NaOH является химически более активным веществом по отношению к кислым газам, чем Ca(OH)₂, составляющий основу известкового поглотителя (ХПИ), и тем более кристаллический CaCO₃ — основа мраморной крошки. Кроме того, в известковом поглотителе нет восстанавливающей добавки, а в модернизированной мерсеризованной древесине ею является Na₂SO₃, с помощью которой сравнительно инертное соединение Cl₂ восстанавливается до HCl и более активно взаимодействует с натриевой щелочью [1, 2]. Немаловажным фактором является близость поставщика химических поглотителей — опытное производство ООО «НТЦ Запсибпромтехнология» (г. Томск) мощностью до 20 т/год [3].

Термодинамическими расчетами подтверждено, что гидроксиды щелочных металлов в сравнении с активными соединениями других поглотителей являются наиболее химически активными по отношению к веществам кислотного характера (табл. 1). Изменение энергии Гиббса рассчитывали по реакциям активного компонента поглотителя с HF.

Таблица 1. Изменение стандартной энергии Гиббса

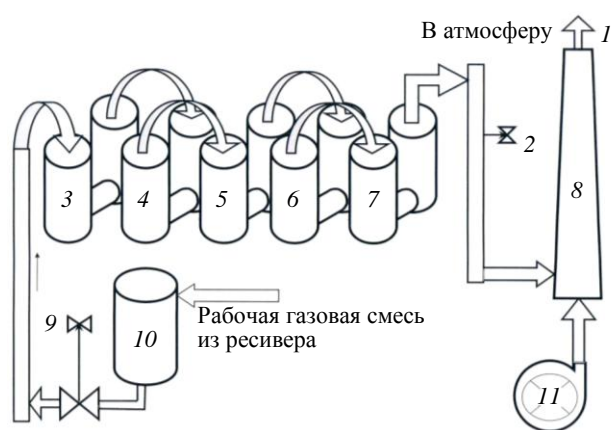
Поглотитель	Активный компонент	$-\Delta G_{298}^0$, ккал/г-моль	$-\Delta G_{298}^0$, ккал/г-экв
Модернизированная мерсеризованная древесина	NaOH	224,2	224,2
Известковый поглотитель	Ca(OH) ₂	203,5	101,8
Активный оксид алюминия	Al ₂ O ₃	153,0	76,5
Магниевый поглотитель	Mg(OH) ₂	152,1	76,1
Содовый поглотитель	Na ₂ CO ₃	103,6	51,8
Мраморная крошка	CaCO ₃	78,4	39,2

Галогенсодержащие газы перед выбросом в атмосферу очищают на газопылеулавливающей установке. Для накопления и подачи смесей на ней смонтированы система сбора газов в реси-

веры общим объемом свыше 500 м³ и агрегат многоступенчатого компрессора. Все ресиверы можно использовать для хранения фтора и трифторида хлора любой концентрации. Предельное давление в ресиверах не превышает 93,4 кПа. Галогенсодержащие газы выбрасывают через установку периодически 1—3 раза в течение 2—10 ч. При испытаниях эффективности первые три поглотительные колонны заполняли мраморной крошкой по 900 кг в каждую, четвертую — известковым поглотителем массой 500 кг, последнюю — 400 кг модернизированной мерсеризованной древесины с принудительным уплотнением слоев до 0,35—0,4 г/см³, на выходе колонны размещали слой мраморной крошки, играющий роль насыпного фильтра (см. рисунок).

Перед поглотительными колоннами с мраморной крошкой размещали две параллельные колонны объемом 150 л каждая с гранулированным сорбентом NaF общей массой 200 кг для предотвращения загрязнения поглотителей ураном, а также существенного снижения в смеси HF и SiF₄. Поглощение этих компонентов происходит по реакциям $2\text{NaF} + \text{UF}_6 \rightarrow \text{Na}_2\text{UF}_8$, $\text{NaF} + \text{HF} \rightarrow \text{NaHF}_2$, $2\text{NaF} + \text{SiF}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6$.

Методика исследований заключалась в последовательном пропускании газов через каскад поглотителей с отбором проб после каждого типа химических поглотителей, а также исходной газовой смеси, поступающей на колонны с



Принципиальная аппаратурная схема газопылеулавливающей установки: 1, 2 — штатные пробоотборные устройства; 3—5 — поглотительные колонны с мраморной крошкой; 6 — поглотительная колонна с известковым поглотителем; 7 — поглотительная колонна с модернизированной мерсеризованной древесиной; 8 — выхлопная труба; 10 — сорбционная колонна с NaF; 11 — воздушный вентилятор

фторидом натрия. Пробы газа отбирали в варительно промытые азотом и откачанные до давления не более 26 Па стандартные емкости вместимостью 6 л до давления не более 66,7 кПа и анализировали с использованием масс-спектрометра МИ-1201АГМ-02 (Россия) и инфракрасного спектрофотометра Spectrum GX (Perkin-Elmer, США). При малом содержании фтора в пробе использовали метод обратного потенциометрического титрования с применением ионоселективного LaF₃-электрода по методике [4], суть которого заключалась в добавлении в аликвоту изопропанола или ацетона в отношении 1:2—5.

В испытаниях использовали следующие вещества: фторид натрия (NaF) — цилиндрические гранулы размером 6×6 (ТУ 002.65—83), мраморную крошку (ХП-МК) — кристаллический карбонат кальция с размером зерен произвольной формы от 10 до 25 мм (ГОСТ 2286—89), известковый химический поглотитель (ХПИ) гранулированный, содержащий 96% по массе Ca(OH)₂ и 4% по массе NaOH (ГОСТ 6765—73), модернизированную мерсеризованную древесину (ХП-ММД) [2].

Результаты испытаний и обсуждение. За период испытаний через установку было пропущено 154 м³ газовых смесей, содержащих трифторид хлора и продукты его разложения. Общая масса фтора и хлора в компонентах газовой смеси составляла 151,5 и 83,7 кг соответственно. В табл. 2 приведен расчетный объем газов, последовательно поступающих на стадии поглощения ($V_{\text{исх}}$), и конечный объем выбрасываемых газов ($V_{\text{кон}}$) до разбавления атмосферным воздухом. Уменьшение объема выбрасываемых газов в среднем более чем на четверть обусловлено более полным поглощением галогенсодержащих компонентов газовых смесей и значительным сокращением объема CO₂, образующегося при взаимодействии компонентов с CaCO₃ и улавливаемого на последующих стадиях на Ca(OH)₂ и NaOH.

Как следует из данных табл. 3, применение модернизированной мерсеризованной древесины на последней стадии очистки приводит к почти полному поглощению галогенфторидов и элементарных галогенов, а также некоторых фторидов, в недостаточной степени улавливаемых мраморной крошкой и известковым поглотите-

Таблица 2. Изменение объема газов, м³

Номер выброса	Исходный	После фторида натрия	После мраморной крошки	После известкового поглотителя	Конечный	$V_{\text{кон}}/V_{\text{исх}}$
1-й	22	18,5	30,3	18,3	17,0	0,77
2-й	28	25,8	43,0	22,2	19,8	0,71
3-й	32	28,2	43,2	28,0	24,4	0,76
4-й	27	24,6	27,8	21,2	18,6	0,69
5-й	25	23,9	33,2	26,3	19,4	0,78
6-й	20	17	21,3	16,4	14,3	0,72
Σ	154	138	198,8	132,4	113,5	0,74

лем. Содержание ClF_3 , ClF , ClO_2F , F_2 и UF_6 в потоке газа снижается от стадии к стадии. Если в начальных трех-четыре выбросах содержание этих компонентов существенно снижается после прохождения через мраморную крошку, то в последующих их наличие фиксируют уже после известкового поглотителя. Это может служить сигналом о выработке ресурса поглотителей первых ступеней. Однако более значимым критерием выработки ресурса поглотителей улавливающей установки может служить концентрация Cl_2 в потоке газа. Средняя степень поглощения Cl_2 (по шести выбросам) равна 98,5%, достигая в первых четырех выбросах ~100%, в пятом — 99,5%, в шестом — лишь 93,2%. Аналогичную картину наблюдали при улавливании HF . В начальных пяти выбросах поглощение HF полное, в шестом — 99,4%.

Таким образом, ресурсным критерием каждой ступени установки может служить содержание HF и Cl_2 в проходящем газе. При этом обнаружение Cl_2 после последней ступени с модернизированной мерсеризованной древесины является критерием выработки ресурса всех без исключения химических поглотителей установки.

Необходимо отметить, что фторид натрия является не химическим поглотителем (П), а сорбентом (С). Отличие состоит в том, что некоторые поглощенные компоненты газовых смесей, например, HF могут быть извлечены из сорбента, а сорбент может быть использован многократно $C_{\text{ТВ}} + \text{HF}_{\text{Г}} = (\text{С} \cdot \text{HF})_{\text{ТВ}} = \text{HF}_{\text{Г}} + C_{\text{ТВ}}$. В противоположность сорбентам химический поглотитель связывает фториды путем химического преобразования основы поглотителя с выделением в газовую фазу (Г) соединений, не содержащих вредных химических веществ: $\text{П}_{\text{ТВ}} + \text{HF}_{\text{Г}} = \text{PF}_{\text{ТВ}} + \text{Г}_{\text{Г}}$. Таким образом, преимущество сорбента перед химическим поглотителем состоит в возможности его многократного исполь-

зования, недостаток — в избирательном поглощении компонентов газа. В свою очередь, преимуществом химического поглотителя является возможность с его помощью улавливать почти все активные компоненты газов, однако только однократно [5].

Регенерацию NaF проводят при 175—200 °С, десорбируя сначала HF , затем при 350—400 °С гексафторид урана [6].

Отметим также, что основное количество SiF_4 улавливается NaF , что ведет к отравлению сорбента. Рабочая емкость фторида натрия снижается. Это связано с тем, что температура разложения Na_2SiF_6 составляет 615—700 °С. При такой температуре NaF спекается, теряя свои сорбционные характеристики, и для дальнейшего улавливания HF и UF_6 становится непригодным [6]. Кроме того, к моменту почти полной отработки мраморной крошки и известкового поглотителя при очередном выбросе необходимо снижать расход газов примерно в 1,5 раза вследствие образования большого количества CO_2 и O_2 , за счет чего объем газов увеличивается на 30—40% и соответственно повышается скорость прохождения. К тому же расход газов через слой модернизированной мерсеризованной древесины не может превышать 0,5 л/(см²·мин), или 78 м³/(м²·ч) [3]. При расходе исходного газа 20 м³/ч, или 77 м³/(м²·ч) с площадью поперечного сечения поглотительной колонны 0,26 м² повышение расхода в 1,5 раза приведет к нарушению целостности этого слоя.

Данные табл. 4 показывают, что содержание фторидов по высоте слоя мраморной крошки во всех колоннах почти одинаковое, что свидетельствует о полной выработке рабочей емкости. В свою очередь, содержание хлоридов минимально, что означает полное вытеснение хлора из образующегося хлорида кальция фтором по реакции

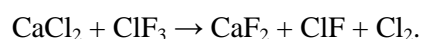


Таблица 3. Компонентный состав газовых смесей с учетом изменения объема (изменение содержания азота и кислорода не приводится), % по объему

Компонент	Точка пробоотбора смеси *	Выброс						Средняя степень поглощения, %
		1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	
ClF ₃	Исходная	23,2	31	23,8	0**	30,2	30,5	100
	П-1	27,8	33,6	27,1	0	32,1	32	
	П-2	0	0,5	0,7	0	7,2	5,2	
	П-3	0	0	0	0	0,2	0,3	
	Конечная	0	0	0	0	0	0	
ClF	Исходная	7,4	14,5	11,4	14,2	12,5	14,4	100
	П-1	8,8	15,7	12,4	14,9	13,1	14,6	
	П-2	0,1	0,5	0	0	0,9	2,8	
	П-3	0	0	0	0	0,2	0,2	
	Конечная	0	0	0	0	0	0	
Cl ₂	Исходная	4,8	5	1,5	10,2	5,6	4,4	>98,5
	П-1	5,7	5,4	1,7	11	5,6	4,5	
	П-2	0,3	7,2	3	4,7	8,7	22,1	
	П-3	0	3,5	2,1	2,8	5,3	6,1	
	Конечная	0	0	<0,1	0	<0,1	0,3	
ClO ₂ F	Исходная	0,7	1,2	0,5	2,6	1,5	1,4	100
	П-1	0,8	1,3	0,5	2,8	1,7	1,5	
	П-2	0	0	0	0	0,2	0,2	
	П-3	0	0	0	0	0	0	
	Конечная	0	0	0	0	0	0	
F ₂	Исходная	0	0,5	0,2	2,5	0	0,1	100
	П-1	0	0,5	0,2	2,8	0	0,1	
	П-2	0	0	0	0,2	0	0,1	
	П-3	0	0	0	0	0	0	
	Конечная	0	0	0	0	0	0	
HF	Исходная	18	8,5	12,9	10	5	16,8	>99,8
	П-1	2	1,7	1,4	1,5	0,7	2,8	
	П-2	0,4	3,2	2	1,8	0,7	4,8	
	П-3	0	0	0,2	0,5	0,2	0,8	
	Конечная	0	0	0	0	0	<0,1	
SiF ₄	Исходная	0,5	0,8	0,3	0,7	0,2	0,1	>83,7
	П-1	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,1	
	П-2	0,2	0,5	0,3	0,4	0,2	0,1	
	П-3	<0,1	0	0	0,1	0,1	0,1	
	Конечная	0	0	0	<0,1	<0,1	0	
SO ₂ F ₂	Исходная	0,3	0,6	0,4	0	0,2	0,3	Не улавливается
	П-1	0,2	0,7	0,5	0	0,2	0,3	
	П-2	0,1	1,6	0,8	0	0,4	0,4	
	П-3	0,1	1,8	1,1	0	0,7	0,6	
	Конечная	0,1	0,7	0,4	0	0,6	0,4	
CO ₂	Исходная	0	1,2	1	0	1	1,2	Вытеснение CO ₂ из CaCO ₃ и поглощение на Ca(OH) ₂ и NaOH
	П-1	0	1,3	1,5	0	1,2	1,3	
	П-2	43,2	46,7	39,4	23,4	32,8	21,6	
	П-3	7,6	11,3	12,9	6,1	20,5	14	
	Конечная	0	0,6	0,6	0,2	1,7	8,4	
UF ₆	Исходная	0,1	0,2	0,3	0,1	0	0,1	100
	П-1	0	0	0	0	0	0	
	Конечная	0	0	0	0	0	0	

* После каждого типа поглотителя: NaF (П-1), мраморная крошка (П-2), известковый поглотитель (П-3), модернизированная мерсеризованная древесина (конечная).

** Ниже предела обнаружения.

Таблица 4. Состав отработанных поглотителей

Поглотитель	Содержание фтора		Содержание хлора	
	% по массе	кг	% по массе	кг
Фторид натрия	7,0	14,1	0	0
Мраморная крошка (1-я колонна)	3,9	35,1	0	0
Мраморная крошка (2-я колонна)	3,6	32,4	0,06	0,5
Мраморная крошка (3-я колонна)	3,8	34,2	0,02	0,2
Известковый поглотитель	4,2	20,9	6,5	32,7
Модернизированная мерсеризованная древесина	4,9	14,7	16,5	49,5

Несмотря на небольшую рабочую емкость, на мраморной крошке извлекается почти 65% поступающего фтора в виде различных фторсодержащих соединений. Но вытесненный хлор, как правило, в химической форме Cl_2 поступает на известковый поглотитель и модернизированную мерсеризованную древесину. Содержание фтор-иона и хлор-иона в известковом поглотителе составляет сравнимое количество. Это объясняется тем, что $\text{Ca}(\text{OH})_2$ хорошо взаимодействует и с фтор-, и с хлорсодержащими соединениями, но первых компонентов в газе, поступающем на известковый поглотитель, меньше, чем в исходной смеси, поэтому процессы вытеснения хлора менее интенсивны. Однако часть вытесненного на этой стадии Cl_2 проходит известковый поглотитель и полностью улавливается на модернизированной мерсеризованной древесине. Кроме того, на последней ступени обезвреживается остаточное количество фторсодержащих компонентов. Характер распределения галогенидов по высоте слоя обоих поглотителей — наличие фтор-иона и отсутствие хлор-иона во входном слое и противоположная картина в выходном слое доказывает, что при совместном поглощении фтор- и хлорсодержащих соединений наблюдается вытеснение хлора из образующихся хлоридных солей.

Распределение галогенидов в поглотителях доказывает, что ресурс работы установки зависит только от времени отработки модернизированной мерсеризованной древесины. При этом прорыв вредных химических веществ наступает лишь после полной отработки последнего слоя поглотителя. К сожалению, это является его отрицательным свойством, так как затрудняет

определение точного периода отработки на основании состава выходного газа. Оценить время защитного действия слоя модернизированной мерсеризованной древесины можно по уравнению Шилова—Дубинина, параметры которого для мерсеризованной древесины, являющейся почти полным ее аналогом, получены при поглощении HF:

$$\theta_{\text{HF}} = \frac{8,13}{GC_0^{0,87}} [L - 0,18dG^{0,1}(\lg C_0 + 2,46)],$$

где θ_{HF} — время защитного действия слоя поглотителя, мин; G — расход газа, л/($\text{см}^2 \cdot \text{мин}$); C_0 — исходное содержание HF, ммоль/л; L — высота слоя поглотителя, см; d — определяющий размер зерна поглотителя, см. Для этих поглотителей $d = 0,05—0,1$ см [7].

Анализ показал, что на протяжении всего периода испытаний содержание фторидов в очищенных газовых смесях составляло 0,1—1 мг/м³, хлоридов — не превышало 0,5 мг/м³, что существенно ниже технических нормируемых выбросов, но соизмеримо с предельной допустимой концентрацией для рабочей зоны.

Таким образом, на установке, укомплектованной 200 кг сорбента NaF, 2 т мраморной крошки, 500 кг известкового поглотителя и 400 кг модернизированной мерсеризованной древесины, достигается очистка высокоактивных и концентрированных газов, содержащих 200—250 кг галогенсодержащих соединений, до допустимых норм. Для увеличения ресурса очистки газов, содержащих до 350—400 кг галогенсодержащих соединений, в настоящее время в колонны № 2 и 3 вместо мраморной крошки загружают по 500 кг известкового поглотителя. Средняя эффективность улавливания составляет 99,7 и 98,5% по фтор- и хлорсодержащим компонентам соответственно.

По результатам настоящих и более ранних исследований проведен оценочный расчет приземной концентрации HF и Cl_2 в пределах аэродинамической тени здания, где размещена газопылеулавливающая установка, для пяти испытанных схем по методике [8]: I — пять колонн с мраморной крошкой; II — NaF → три колонны с мраморной крошкой → две колонны с известковым поглотителем; III — NaF → две колонны с известковым поглотителем → три колонны с мраморной крошкой; IV — NaF → три колонны

Таблица 5. Результаты обезвреживания сбросных газов

Схема	Масса фтора, кг		Степень поглощения, %	Масса хлора, кг		Степень поглощения, %
	Подано	Уловлено		Подано	Уловлено	
I	64,4	58,5	90,6	73,2	49,8	43,8
II	65,5	62,3	95,1	79,4	68,3	80,9
III	30,9	27,8	90,0	93,6	38,3	31,7
IV	151,5	151,4	99,9	83,7	82,7	98,5
V	215,2	215,1	>99,9	114,5	113,2	98,5

с мраморной крошкой → колонна с известковым поглотителем → колонна с модернизированной мерсеризованной древесиной; V — NaF → колонна с мраморной крошкой → три колонны с известковым поглотителем → колонна с модернизированной мерсеризованной древесиной. После установки газы разбавляют воздухом в отношении 1:500 и выбрасывают в атмосферу через выхлопную трубу высотой 50 м.

Схемы IV и V почти не отличаются характеристиками поглощения, так как в любом случае критерием отработки схем в целом будет являться ресурс колонны с модернизированной мерсеризованной древесиной. Отличие состоит в 1,5 раза большей переработке газовых смесей по схеме V вследствие более значительной рабочей емкости известкового поглотителя по сравнению с мраморной крошкой (табл. 5).

Как видно в табл. 6, концентрация HF в пределах аэродинамической тени здания ниже (ПДК_{рз})_{HF} по всем изученным схемам. По содержанию хлора наиболее эффективна очистка по схемам IV и V (табл. 7). При использовании преимущественно мраморной крошки выбросы хлора превышают допустимые. Следует отметить, что схемы IV и V в 10 раз эффективнее прочих схем по обезвреживанию фторсодержащих компонентов и в 50 раз эффективнее по улавливанию хлорсодержащих соединений.

Таблица 6. Приземная концентрация HF

Схема	Содержание HF (C _п), мг/м ³	Коэффициент содержания (R*)
I	0,38	0,76
II	0,17	0,34
III	0,10	0,20
IV, V	0,009	0,02

* R = C_п/(ПДК_{рз})_{HF}, где (ПДК_{рз})_{HF} = 0,5 мг/м³.

Таблица 7. Приземная концентрация Cl₂

Схема	Содержание Cl ₂ (C _п), мг/м ³	Коэффициент содержания (R*)
I	1,96	1,96
II	0,77	0,77
III	1,92	1,92
IV, V	0,015	0,015

* R = C_п/(ПДК_{рз})_{Cl₂}, где (ПДК_{рз})_{Cl₂} = 1 мг/м³.

В настоящее время выброс газов через установку проводят исключительно по производственной необходимости в любое время суток независимо от направления ветра и погодных условий, не накапливая значительные объемы высокотоксичных химически активных соединений.

Модернизация газопылеулавливающей установки с использованием высокоэффективного химического поглотителя типа модернизированной мерсеризованной древесины совместно с известковым поглотителем привела к тому, что Завод разделения изотопов ОАО «Сибирский химический комбинат» стал экологически безопасным производством по газовым выбросам, так как содержание фторидов и хлоридов непосредственно после установки (до разбавления атмосферным воздухом), как правило, не превышает санитарные нормы. Необходимо отметить, что впервые достигнута очистка выбросных газов на уровне предельной допустимой концентрации, а не на технически нормируемом, устанавливаемом индивидуально для каждого промышленного предприятия.

Оснащение подобными системами обезвреживания выбросных газов предприятий ядерного топливного цикла позволит существенно уменьшить загрязнение окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов О.Б. Переработка и утилизация уран- и фторсодержащих газовых смесей разделительного производства. — Хим. технология, 2009, т. 10, № 3, с. 183—187.
2. Водолазских В.В., Громов О.Б., Зимин Б.М. и др. Химический поглотитель для обезвреживания галогенсодержащих и кислых газов и способ его приготовления. Патент № 2283176 РФ. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2006, № 25, с. 47.
3. Громов О.Б. Исследование и разработка технологии химических поглотителей на древесной основе для обезвреживания фторсодержащих газов разделительного производства. Канд. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. ОАО «ВНИИХТ», 2009. 202 с.
4. Громов О.Б. Способ определения ионов РЗЭ и/или иттрия или их суммы. Авт. свид. № 1762229 СССР. — Бюл. «Изобретения», 1992, № 26, с. 6.
5. Громов О.Б., Щербаков В.И., Евдокимов А.Н. и др. Химические поглотители для улавливания газообразных фторидов при низких давлениях. — Хим. технология, 2004, № 10, с. 27—30.
6. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М.: Атомиздат, 1975. 240 с.
7. Громов О.Б. Хемосорбция фторида водорода в неподвижном слое химического поглотителя в динамических условиях. — Хим. технология, 2010, т. 11, № 6, с. 360—367.
8. Тищенко Н.Ф. Охрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распределение в воздухе. Справочник. М.: Химия, 1991. 376 с.

Поступила в Редакцию 3.12.10

УДК 621.039.734'735.14:546.73-128.4

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА(II) ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТ- И ОКСАЛАТ-ИОНЫ

Локшин Э.П., Иваненко В.И., Корнейков Р.И. (Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты)

Деактивация низко- и среднеактивных жидких отходов на АЭС и предприятиях по их переработке является важной технологической и экологической задачей [1—3]. Активность таких отходов определяется, в основном, $^{137,134}\text{Cs}$, ^{90}Sr , ^{60}Co [4—6]. В работах [2, 4—9] предложены решения по их деактивации, в том числе и содержащих соли нерадиоактивных элементов высокой концентрации. Однако в некоторых отходах есть органические комплексообразователи, например, этилендиаминтетрауксусная, щавелевая кислоты и др. В таких растворах лиганды указанных органических кислот образуют с кобальтом(II) устойчивые в широком диапазоне pH комплексы, что препятствует его извлечению методами сорбции или осаждения [10]. Для переработки таких растворов предложено проводить окислительное разрушение содержащихся в них органических соединений, после чего удаление кобальта известными методами становится возможным [11, 12]. В качестве окислителей предлагаются перманганат калия, пероксид водорода, озон [1, 3, 11]. Однако применение этих методов либо дорого, либо недостаточно эффективно.

Целью настоящей работы является поиск эффективных технологических решений по из-

влечению катионов кобальта из растворов, связанных в устойчивые комплексные соединения с органическими лигандами (этилендиаминтетраацетат- и оксалат-ионами).

Экспериментальная часть. Сопоставление констант устойчивости комплексов катионов различных металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой показывает, что комплекс, образуемый катионом Fe^{3+} , по сравнению с Co^{2+} значительно устойчивее (табл. 1). Это позволяет предположить, что в водных растворах возможно катионное замещение согласно схеме

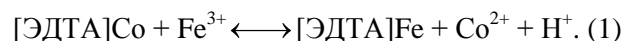


Таблица 1. Логарифм константы устойчивости комплексов катионов некоторых металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) [10]

Катион	lgK	Катион	lgK
Co^{2+}	16,31	Fe^{3+}	25,1
Ni^{2+}	18,62	Y^{3+}	15,5
Cu^{2+}	18,8	La^{3+}	18,09
Fe^{2+}	14,33	Sc^{3+}	23,1
Pb^{2+}	18,04	In^{3+}	24,9
Al^{3+}	16,13	Th^{4+}	23,2