

KFK-287

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

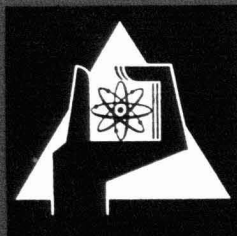
September 1964

KFK 287

Betriebsabteilung Allgemeine Anlagen - Entaktivierung

Versuche zur Zerstörung von Komplex- und Chelatbildnern
in radioaktiven Abwässern durch Oxidation

H. Krause, H. Hepp, W. Kluger



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1964

KFK 287

BAA-Dekontamination

Versuche zur Zerstörung von Komplex- und Chelatbildnern
in radioaktiven Abwässern durch Oxidation

von

Helmut Krause,

Herbert Hepp,

Wolfgang Kluger

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.

Karlsruhe

<u>Gliederung</u>	Seite
1. Einführung	2
2. Einfluß der Komplex- und Chelatbildner	2
3. Die Äthylendiamintetraessigsäure und ihre Chelate	3
4. Zerstörung der EDTA-Metallchelate	3
4.1 Beeinflussung der Stabilität der EDTA-Metallchelate durch Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration.	4
4.2 Verdrängung von Metallionen aus den EDTA-Chelaten	4
4.3 Zerstörung der Chelateigenschaften der EDTA durch starke Oxidationsmittel (Versuche anderer Autoren)	4
5. Eigene Versuche zur Zerstörung von EDTA	5
5.1 Beschreibung der Apparatur	6
5.2 Arbeitsweise	7
6. Ergebnisse	8
6.1 Oxidation der Natriumsalze	9
6.2 Oxidation des Ca-Chelates	9
6.3 Oxidation des Zn-Chelates	11
6.4 Oxidation des Ni-Chelates	13
7. Einfluß des pH-Wertes	15
8. Orientierende Versuche mit Chlor	17
9. Zusammenfassung	18
Literatur	19

1. Einführung

Die Erfahrungen bei der Dekontamination der radioaktiven Abwässer im Kernforschungszentrum Karlsruhe [1] zeigten, daß die Wirksamkeit der Fällungsverfahren durch die Anwesenheit verschiedener Komplex- und Chelatbildner mitunter empfindlich gestört wird. Die vorliegenden Versuche zielen darauf ab, diese Verbindungen durch Oxidation mit Ozon bzw. Chlor zu zerstören.

2. Einfluß der Komplex- und Chelatbildner

Komplex- und Chelatbildner besitzen die Eigenschaft, Metallionen koordinativ zu binden. Die einzelnen Metallionen verlieren dabei ihren spezifischen Charakter und zeigen nicht mehr die für sie typischen Reaktionen. Für die Aufbereitung der radioaktiven Abwässer werden in diesem Fall die chemischen Fällungsverfahren unwirksam. Der Einfluß von Komplex- und Chelatbildnern auf die Dekontamination durch Fällung wurde u.a. von C.R. Frost [3] und S. Krawczynski [4] untersucht.

3. Die Äthylendiamintetraessigsäure und ihre Chelate

Die EDTA* bildet mit den meisten Metallionen wasserlösliche Chelate größerer Stabilität [2]. Sie sind, wie alle Metallchelate mit mehreren 5- oder 6-gliedrigen Ringen im Molekül, besonders beständig.

Darauf gründet sich eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten. So enthalten synthetische Wasch- und Reinigungsmittel EDTA (vor allem in amerikanischen Produkten) und andere Chelatbildner zur Enthärtung des Wassers. In der Praxis erweisen sie sich als gute Dekontaminationsmittel für die Reinigung von kontaminierten Geräten und Kleidungsstücken. Eine weitere Anwendung finden diese Maskierungsmittel bei Tierversuchen in radiobiologischen Laboratorien. Dabei versucht man mit ihrer Hilfe inkorporierte Radionuklide zu entfernen. Ihrer vielseitigen Verwendung entsprechend sind auch in den radioaktiven Abwässern stets gewisse Mengen an EDTA zu erwarten.

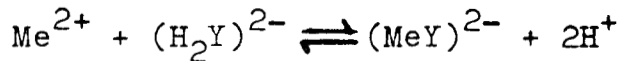
4. Zerstörung der EDTA-Metallchelate

Im wesentlichen bieten sich 3 Möglichkeiten zur Demaskierung von Metallionen an, wenn sie als Chelate der EDTA vorliegen.

* Anm.: Für die Äthylendiamintetraessigsäure sowie deren Salze wird im folgenden die am meisten gebräuchliche Abkürzung EDTA bzw. die von Schwarzenbach angegebene Symbolik H_4Y für die freie Säure, $Na_2(H_2Y)$ für das Dinatriumsalz und $Na_4(Y)$ für das Tetranatriumsalz der Säure benutzt.

4.1 Beeinflussung der Stabilität der EDTA-Metallchelate durch Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration.

Im alkalischen pH-Bereich ist die Stabilität der EDTA-Chelate besonders groß. Gerade in diesem Milieu wird im Normalfall die Dekontamination durch chemische Fällung durchgeführt. Dagegen läßt sich durch Ansäuern die Chelatbildung unterbinden und das Gleichgewicht der Reaktionsgleichung



nach links verschoben. Erdalkalitionen, deren EDTA-Chelate nicht sehr stabil sind [2], lassen sich schon in schwach saurem Milieu mit geeigneten Reagenzien fällen. Ausgesprochen beständige Metallchelate der EDTA dissoziieren erst in einem verhältnismäßig niedrigen pH-Bereich, in dem keine geeigneten Fällungsmittel zur Verfügung stehen.

4.2 Verdrängung von Metallionen aus den EDTA-Chelaten

H. Krause und Mitarbeiter [5] verdrängten aus wässrigen Lösungen verschiedener Chelate die radioaktiven Ionen mit einem Überschuß solcher inaktiver Metallionen, die mit der EDTA stabilere Metallchelate bilden. Die Versuchsergebnisse werden in einem gesonderten Arbeitsbericht veröffentlicht.

4.3 Zerstörung der Chelate der EDTA durch starke Oxidationsmittel (Versuche anderer Autoren)

W.M. MacNevin und M.L. Dunton [6] sowie P.F.S. Cartwright [7] versuchten Kationen aus ihren EDTA-Verbindungen durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid freizusetzen. Die Unter-

suchungen wurden zwar nicht unter dem Gesichtspunkt der Dekontamination radioaktiver Abwässer durchgeführt, brachten aber interessante Ergebnisse für die Zerstörung der EDTA. 50 ml einer 0,05 m EDTA-Lösung wurden bei 70-80°C durch 15 ml 3%ige H₂O₂-Lösung in ca. 1 Stunde vollständig oxidiert. Die Oxidation des Fe³⁺-Chelats verlief langsam, konnte aber durch Erhöhung der H₂O₂-Konzentration (30%) beschleunigt werden. Es war möglich, den Eisen-EDTA-Komplex bei 30°C innerhalb einer Stunde vollständig zu zerstören.

F.F.S. Cartwright [7] stellte ebenfalls eine Geschwindigkeitserhöhung bei der Oxidation der EDTA mit zunehmender H₂O₂-Konzentration fest. Außerdem untersuchte er in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration die Oxidationsgeschwindigkeit. Im niederen pH-Bereich (1-4) traten nach seinen Angaben nur geringe Veränderungen ein, während sie ab pH 4 mit wachsendem pH-Wert rasch zunahm. Gefällte hydratisierte Metalloxide, insbesondere Wismutoxid, zersetzen das H₂O₂ und verhindern dadurch die Oxidation der EDTA. Durch Phosphatzugabe konnte die Zersetzung unterbunden werden.

5. Eigene Versuche zur Zerstörung von EDTA

Bei den folgenden Versuchen wurde Ozon als Oxidationsmittel verwendet und die Oxidation wässriger Lösungen von EDTA und einiger Metallchelate der EDTA untersucht. Die Versuche wurden im Labormaßstab ausgeführt.

5.1 Beschreibung der Apparatur

In Vorversuchen wurde mit einem kleinen Ozonisator die Möglichkeit zur Zerstörung der EDTA mit Ozon grundsätzlich geprüft und auch bestätigt. Die Laufzeit eines Versuches lag jedoch zwischen 10 und 15 Stunden. Um die Untersuchungen in einer angemessenen Zeit weiterführen zu können, wurde eine Labor-Ozonanlage der Fa. Chlorator GmbH, Grötzingen bei Karlsruhe, bei den nachfolgenden Versuchen eingesetzt. Abbildung 1 zeigt die gebildete Ozonmenge in Abhängigkeit vom Sauerstoffdurchsatz durch den Generator bei einer Primärspannung von 220 V und einer Sekundärspannung von 10.000 V. Für die im folgenden beschriebenen Versuche betrug die erzeugte Ozonmenge ca. 10 g/h, bei einem Sauerstoffdurchsatz von 300 l/h.

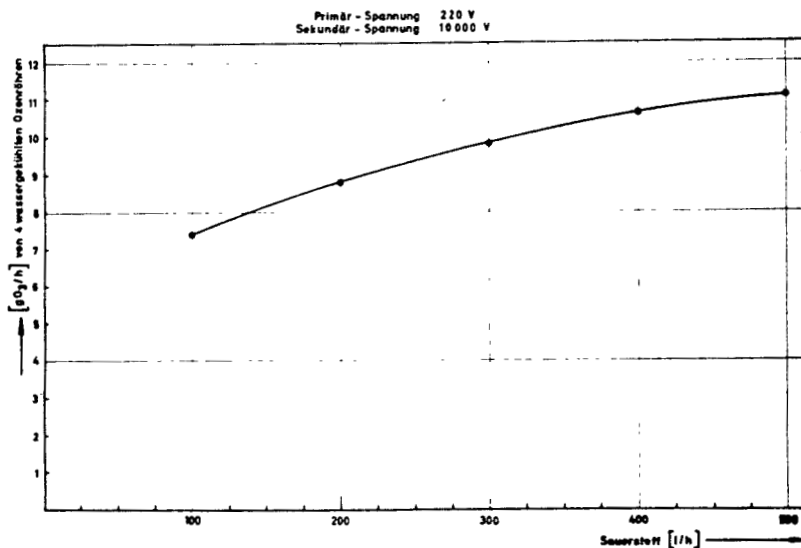


Abb. 1 Abhängigkeit der gebildeten Ozonmenge vom Sauerstoffdurchsatz

5.2 Arbeitsweise

Je 1 Ltr. der unten angegebenen Versuchslösungen wurde in eine Absorptionssäule gefüllt (Abb. 2) und das Ozonsauerstoffgemisch mit möglichst konstanter Geschwindigkeit durchgeleitet. Um Veränderungen der Strömungsgeschwindigkeiten infolge verschieden großer Durchmesser und unterschiedlicher Porenweiten der Glasfritte zu vermeiden, wurde für sämtliche Versuche das gleiche Absorptionsgefäß verwendet.

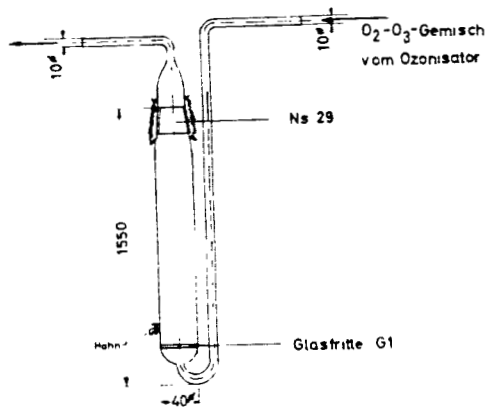


Abb. 2 Skizze der Absorptionssäule
(Maße sind in mm angegeben)

Überschüssiges Ozon, das die Versuchssäule verließ, wurde in 1 oder 2 angeschlossenen Absorptionssäulen, die etwa zur Hälfte mit einem Gemisch von Kaliumjodid-Lösung und einer konzentrierter Natriumthiosulfat-Lösung gefüllt

waren, vollständig absorbiert. Das Kaliumjodid zeigt durch Abscheiden von Jod an, wann in der Absorptionslösung das Thiosulfat aufgebraucht ist.

Um die Ozonisation zu verfolgen, wurden während der Versuche in genau gemessenen Abständen Proben (jeweils 20 ml) aus dem in Abb. 2 ersichtlichen Hahn entnommen. Die Konzentration der Reaktionslösungen war etwa der in der Praxis zu erwartenden Größenordnung der EDTA (0,01 und 0,001 molar) angepaßt. Dafür mußten geeignete analytische Bestimmungsmethoden (siehe unten) ausgewählt werden. Um Störungen der Bestimmungen durch Fremdionen möglichst zu vermeiden, wurde für die 0,01 m-Lösungen destilliertes Wasser und für die 0,001 m-Lösungen bi-destilliertes Wasser verwendet.

6. Ergebnisse

6.1 Oxidation der Natriumsalze

0,01 m-Lösungen des Di- und Tetranatriumsalzes der EDTA wurden ozonisiert. In jeweils 10 ml der Probelösung wurde der unzerstörte Anteil des Chelatbildners mit 0,01 m $ZnSC_4$ -Lösung titriert.

Aus der Abbildung 3 kann der Verlauf des Abbaus beider Salze der EDTA ersehen werden. Es wird fast der gleiche Kurvenverlauf gefunden.

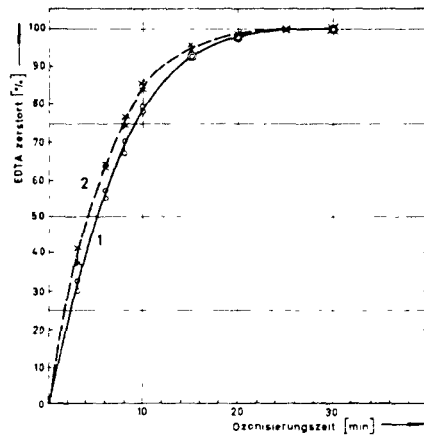


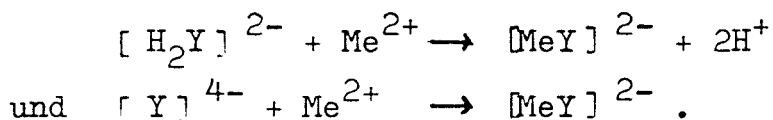
Abb. 3 Abhängigkeit der Oxidation von der Reaktionszeit

1. Dinatriumsalzlösung der EDTA (0,01 m)
2. Tetranatriumsalzlösung der EDTA (0,01 m)

6.2 Oxidation des Ca-Chelates

Bei den Metallchelaten wurde zunächst die Oxidation des Ca-EDTA untersucht. Dazu wurden 0,01 Mol CaCO_3 mit 0,02 Mol HCl gelöst und einmal mit 0,01 Mol des Dinatriumsalzes (Lösung I) und zum anderen mit 0,01 Mol des Tetranatriumsalzes der EDTA (Lösung II) versetzt und mit dest. H_2O jeweils zu einem Liter aufgefüllt. Die beiden Lösungen unterscheiden sich

gemäß der folgenden Reaktionsgleichungen in den pH-Werten



Der zersetzte Anteil der EDTA wurde durch Titration der demaskierten Metallionen mit einer 0,01 m Titriplex(III)-Lösung (Dinatriumsalz der EDTA von Merck) ermittelt. In der Abbildung 4 wird die Zerstörung der EDTA in Abhängigkeit von der Ozonisierungszeit graphisch gezeigt.

Nach 15 min. Ozoneinwirkung begann sich die anfänglich optisch klare Versuchslösung zu trüben. Die Trübung verdichtete sich schließlich zu einem weißen Niederschlag. Von den entnommenen Proben wurden daher sofort je 10 ml abpipettiert, der Niederschlag mit einigen Tropfen konzentrierter HCl aufgelöst und in den Proben Calcium komplexometrisch titriert.

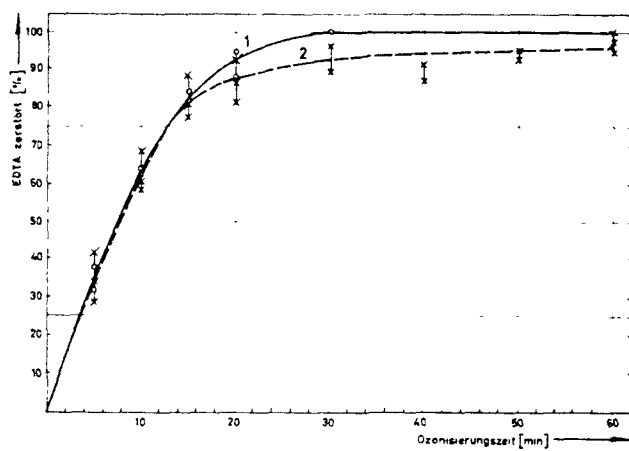


Abb. 4 Ozonisierung von Ca-EDTA-Lösungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

1. 0,01 m Ca-EDTA-Lösung (mit Dinatriumsalz)
2. 0,01 m Ca-EDTA-Lösung (mit Tetranatriumsalz)

6.3 Oxidation des Zn-Chelates

Für die Versuche wurden folgende Lösungen eingesetzt:

0,01 Mol $\text{Na}_2[\text{ZnY}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 1 l H_2O gelöst (Lösung I)

0,01 Mol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ + 0,01 Mol $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
in 1 l H_2O gelöst (Lösung II)

0,001 Mol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ + 0,001 Mol $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
in 1 l H_2O gelöst (Lösung III)

Die fortschreitende Oxidation und Zerstörung des Zn-Chelates wurde wieder durch die Titration mit 0,01 Mol Titriplex(III)-Lösung festgehalten. Die 0,001 Mol Testlösungen konnten nur noch mit photometrischer Endpunktbestimmung titriert werden. Für diese Bestimmungen wurden ein Koloritritrator (Type E 1018) der Fa. Metrohm und Mikrokolbenbüretten der Fa. Ströhlein benutzt. Bei den spektralphotometrischen Titrationen wurde ein mittlerer Blindwert berücksichtigt.

Auch bei der Oxidation des Zn-Komplexes trat eine Trübung auf. Sie begann aber erst ab 40 Minuten Ozonisierungszeit, also praktisch nach völliger Demaskierung des Zn. Aus den Kurven der Abbildung 5 ist der Abbau des Zn-Chelates in 0,01 m- und 0,001 m-Lösungen zu ersehen.

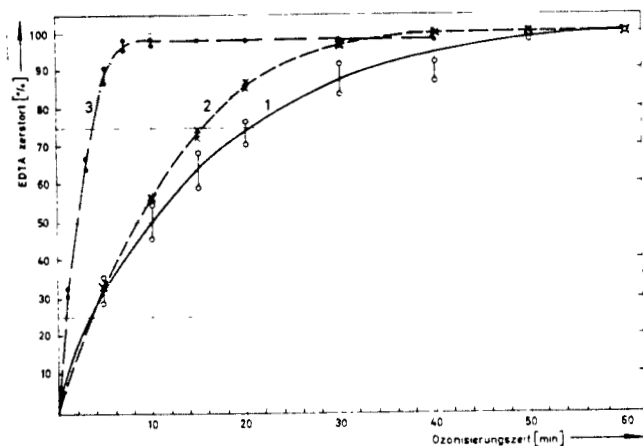


Abb. 5 Ozonisierung von Zn-EDTA-Lösungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit
1. 0,01 m-Lösung des Zn-Chelates $\text{Na}_2[\text{ZnY}] \cdot 4 \text{ aq}$
2. 0,01 m-Lösung von Zn-Sulfat u. Dinatriumsalz d. EDTA
3. 0,001m-Lösung von Zn-Sulfat u. Dinatriumsalz d. EDTA

6.4 Oxidation des Ni-Chelates

Das stabile Ni-Chelat der EDTA wurde ebenfalls ozonisiert und die Zerstörung der EDTA durch die Titration der freigesetzten Ni-Ionen verfolgt. Die Versuchslösungen hatten folgende Zusammensetzung:

0,01 Mol $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,01 Mol $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in
1 l H_2O gelöst (Lösung I)

0,01 Mol $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,01 Mol $\text{Na}_4[\text{Y}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in
1 l H_2O gelöst (Lösung II)

0,001 Mol $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,001 Mol $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
in 1 l H_2O gelöst. (Lösung III)

Die Bestimmung des freigesetzten Nickels erfolgte durch Zugabe eines Überschusses an Titriplex-III-Lösung und Rücktitration der überschüssigen EDTA mit 0,01m - Zn SO_4 -Lösung gegen Eriochromschwarz T. Wie bereits erwähnt, mußte bei den 0,001 molaren Probelösungen der Endpunkt photometrisch bestimmt werden. Die Abbildung 6 zeigt das Beispiel einer graphischen Festlegung des Äquivalenzpunktes.

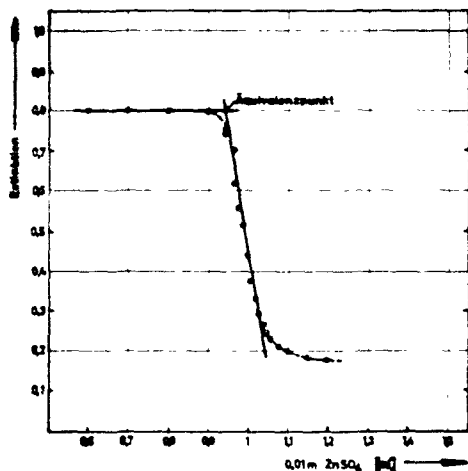


Abb. 6 Spektralphotometrische Titration
von Ni-Ionen in einer 0,001 m-Probefö-
lösung
(Wellenlänge: 660 m μ)

Bei den 0,01 m-Versuchslösungen (I u. II) setzte nach 40 Minuten Ozonbehandlung eine Trübung ein und später fiel ein schmutziggrüner Niederschlag aus. Oberhalb des Flüssigkeitsniveaus bildete sich in der Absorptionssäule ein schwarzer Belag, der in wenig konzentrierter HCl löslich war. Es handelt sich dabei vermutlich um höherwertige, wasserhaltige Nickeloxide. In den 0,001 m-Probefö-
lösungen (III) entstand zunächst eine schwarz-violette Suspension und beim Stehen über Nacht fiel ein schwarzer Niederschlag aus. Der Verlauf der Oxidation, d.h. das Freiwerden der Ni-Ionen in Abhängigkeit von der Ozonisationsdauer ist aus den Kurven der Abbildung 7 zu ersehen.

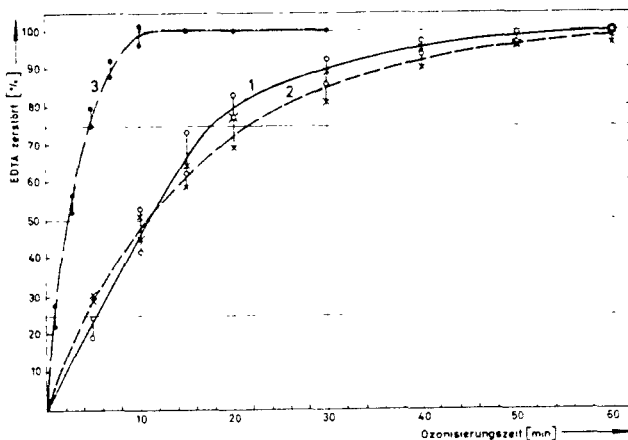


Abb. 7 Ozonisierung von Ni-EDTA-Lösungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

1. 0,01 m Lösung von Ni-Sulfat u. Dinatriumsalz d.EDTA
2. 0,01 m-Lösung von Ni-Sulfat u.Tetranatriumsalz d. EDTA
3. 0,001 m-Lösung von Ni-Sulfat u.Dinatriumsalz d.EDTA.

Einfluß des pH-Wertes

Bei manchen Versuchen wurde ein Einfluß des pH-Wertes auf die Ozonisationsgeschwindigkeit einzelner Probelösungen beobachtet. Die Beobachtungen entsprachen den Angaben von Cartwright [7], der ein rasches Ansteigen der Geschwindigkeit beim Oxidieren der EDTA mit H_2O_2 mit zunehmender Alkalität feststellen konnte.

Deshalb wurde eine Versuchsreihe mit 0,001 m-Lösungen von $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die Einstellung der Probelösungen auf den gewünschten pH-Wert erfolgte durch Zugabe von Natronlauge bzw. einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 und Überprüfung mit dem pH-Meßgerät. Durch spektralphotometrische Titrationsen wurde der nicht zerstörte Chelatanteil nach der Ozonisation erfaßt und so die Oxidation in Abhängigkeit vom pH-Wert verfolgt. Die Oxidationszeit betrug jeweils 1 Minute.

Die letzte Spalte der Tabelle enthält die in relativen Einheiten angegebenen Oxidationsgeschwindigkeiten, wobei der im niedrigen pH-Bereich erzielte Wert willkürlich als 1 eingesetzt wurde.

T A B E L L E

pH-Wert	Zerstörter Chelatanteil (%)	Oxidationsgeschwindigkeit in relativen Einheiten
3,3	44	1
4,2	35,5	0,81
4,6	33,5	0,76
5,15	37,0	0,84
6,55	58	1,32
6,9	59,5	1,35
8,6	62,5	1,14
9,2	59,5	1,35
9,6	74,5	1,69
10,55	76	1,72
11,7	93,5	2,1

Die Werte der Tabelle zeigen, daß die Oxidation der EDTA mit Ozon durch Erhöhen der pH-Werte über 6 hinaus beschleunigt werden kann.

Orientierende Versuche mit Chlor

In einem Übersichtsversuch wurde die Verwendbarkeit des Chlors als Oxidationsmittel erprobt. Wie aus dem Kurvenverlauf in Abbildung 8 ersichtlich ist, ließen sich die Ni-Ionen aus der EDTA-Verbindung freisetzen wie bei der Ozonisation.

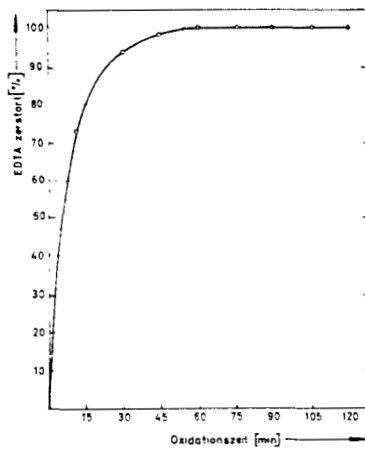


Abb. 8 Oxidation der Ni-Chelatlösung mit Chlor in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (0,01 m-Lösung)

Da die Konzentration an Cl_2 (ca. 100 g/h) wesentlich höher lag als die Ozonkonzentration, ist ein Vergleich der beiden Oxidationsmittel nicht ohne weiteres möglich. Für die praktische Anwendung ist zu berücksichtigen, daß bei der Oxidation mit Cl_2 neben dem überschüssigen Cl_2 noch störende Chlorsauerstoffsäuren und Salzsäure in den Reaktionslösungen verbleiben, die anschließend beseitigt bzw. neutralisiert werden müssen und so den Salzgehalt erhöhen. Dagegen zersetzt sich das überschüssige Ozon.

9. Zusammenfassung

Durch Ozination bzw. Oxidation mit Cl_2 werden in wässrigen Lösungen die Chelate der EDTA zerstört. Der störende Einfluß der genannten Verbindungen auf die zur Dekontamination radioaktiver Abwässer angewandte chemische Fällung kann auf diese Weise ausgeschaltet werden.

L i t e r a t u r

- 1 H. KRAUSE: Kerntechnik Bd. 3 (März 1964) 97 - 104
- 2 J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH, L.G. SILÉN: Stability constants of metal-ion complexes. Part. 1. Organic ligands. The Chemical Society, London, 1957, Special Publication No. 6
- 3 C.R. FROST: J.Am. Water Works Assoc., Vol. 54, No. 9, (Sept. 1962) 1082
- 4 S. KRAWCZYNSKI: Atompraxis, Bd. 6, (August 1960) 320-22
- 5 H. KRAUSE und Mitarbeiter, unveröffentlichte Versuche
- 6 W.M. Mac NEVIN, M.L. DUNTON: Analytical Chemistry, Vol. 26, No. 7 (July 1954) 1246
- 7 P.F.S. CARTWRIGHT, Analyst, 86 (1961) 688