

СОРБЦИЯ ^{60}Co КОМПОЗИТНЫМ СОРБЕНТОМ ТЕРМОКСИД 35 В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2021 г. Е. В. Поляков^{а, *}, Е. И. Денисов^б, И. В. Волков^а

^а Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

^б Физико-технологический институт Уральского федерального университета,

620078, Екатеринбург, ул. Мира, д. 21

*e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 14.09.2020, после доработки 30.11.2020, принята к публикации 03.12.2020

По данным статьи сорбции микроколичеств ионов Co(II) сорбентом Термоксид 35 (Т-35) в хлоридно-ацетатном растворе установлена зависимость коэффициента распределения кобальта (K_d) от pH, концентрации гуминовых кислот (НА) и температуры. В рамках представлений о поверхностном комплексобразовании проанализирована модель распределения комплексов Co^{2+} , CoAc^+ , CoCl^+ , Co(OH)^+ , Co(OH)_2^0 , Co(OH)_3^- между раствором и сорбентом. Найденные константы устойчивости комплексов Co(OH)^+ , Co(OH)_2^0 совпадают с термодинамическими величинами. В присутствии НА (10.0 мг/л) наилучшее совпадение модельной зависимости K_d -pH с данным эксперимента отвечает сорбции комплекса состава Co(OH)A^0 , A^- – анион гуминовых кислот. Сделан вывод о возможности использования Т-35 в качестве сорбента для удаления радионуклидов Co(II) из технологических и природных растворов при pH > 7.

Ключевые слова: Термоксид 35, Co(II) , гуминовые кислоты, статика, сорбция, поверхностное комплексобразование, моделирование.

DOI: 10.31857/S003383112106006X

Удаление радионуклидов кобальта из водных сред является одной из важных проблем обеспечения безопасности работы предприятий ядерно-топливного цикла в связи с высокой радиотоксичностью изотопов ^{60}Co и ^{58}Co [1]. Перспектива вывода из эксплуатации завершивших свой цикл энергоблоков АЭС предполагает создание эффективных технологий сорбционной дезактивации оборудования и материалов, в которых ведущую роль будут играть сорбенты коллективного действия, способные не только обеспечить удаление долгоживущих радионуклидов с загрязненных поверхностей демонтируемого оборудования, но и выполнять в дальнейшем роль химически и радиационно-стойкой инертной матрицы для захоронения радиоактивных отходов высокой и средней удельной активности [2, 3]. Имеются сложности концентрирования радионуклидов Co(II) , III) из растворов дезактивации, связанные с образованием ионно-коллоидного состояния при

образовании комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой [4]. Поэтому перспективные приемы дезактивации должны учитывать факторы физико-химического состояния ионов кобальта в перерабатываемых растворах технического или природного происхождения. В последнем случае требуется знать, как гуминовые вещества, повсеместно присутствующие в природных водах, могут влиять на состояние и реакционные способности ионов Co(II) [5–7]. К потенциально перспективным сорбентам коллективного действия можно отнести материалы на основе оксида циркония [3], например сорбенты марки Термоксид 3 (Т-3), Термоксид 35 (Т-35) [8, 9]. Композит Т-35 на основе ZrO_2 обладает сорбционной специфичностью к радионуклидам Cs благодаря присутствию смешанного цианоферрата никеля-калия, а оксид циркония характеризуется высокими коэффициентами распределения Eu(III) , U(IV,VI) , Np(IV,V) , Pb(II) , Co(II) ,

Ni(II) [9–16]. Гидратированный оксид циркония проявляет амфотерные свойства, и его применяют также для разделения анионов в колоночном варианте, для концентрирования и очистки органических перекисных соединений. Высокая селективность ZrO_2 к анионам некоторых металлов (например, Mo(VI), W(VI), Re(VII), Sb(V)) позволяет достигать хроматографического разделения анионов за одну стадию сорбции [17]. Отмечено, что положение точки нулевого заряда оксидов циркония в области pH ~ 7 способствует активному взаимодействию поверхности оксидов циркония с газовой атмосферой и хемосорбции углекислого газа, органических соединений, паров воды [17–19]. Одной из особенностей аморфных оксидов циркония, приготовленных коллоидно-химическими методами, является их активное взаимодействие с электромагнитным излучением УФ диапазона, которое влияет на сорбционные и структурно-морфологические характеристики окси-гидроксидных гелей ZrO_2 [20]. Химическое введение в состав твердой фазы оксида циркония второго компонента стабилизирует и существенно усиливает сорбционное сродство и селективность получаемых композитов по отношению к ионам U(VI) [16]. Органо-неорганические композиты на основе сочетания полисилоксанов с функциональными группами иминопропионовых кислот и оксидов алюминия, циркония, титана способны эффективно извлекать ионы Cu(II) из водных растворов в режиме смешанной диффузии [21]. Смешанный цианоферрат Ni-K в виде собственной фазы и в составе композитов на основе силикагеля и алюмосиликата проявляют селективность к ионам цезия и одновременно повышенное сродство к ионам кобальта в области начала гидролиза катиона [22, 23]. Сведений о влиянии гуминовых кислот (НА) на сорбцию Co(II) сорбентом Т-35 или его составляющими – ZrO_2 , $K_2NiFe(CN)_6$ – в литературе не найдено, но установлено образование гуматного комплекса кобальта [24]. Оценка его сорбционного сродства по отношению к Т-35 позволит выбрать условия применения этого сорбента для очистки технологических и природных растворов от радионуклидов Co(II). В настоящей работе нами исследованы сорбционные равновесия между ионами $^{60}Co(II)$ и сорбентом Т-35, проанализирована зависимость общего коэффициента распределения (K_d) набора ионно-молекулярных комплексов Co(II)

между раствором и сорбентом от pH, температуры и содержания гуминовых кислот в растворе на основе представлений о поверхностном комплексообразовании ионов Co(II) с ол-группами гидратированного сорбента Т-35. Полученные данные позволят установить возможность применения сорбента Т-35 для совместного выделения радионуклидов Cs, Co из природных и технологических растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав функциональных групп образцов Т-35 определяли методами колебательной спектроскопии и рентгенофазового анализа с целью подтверждения основных характеристик производителя. ИК спектры в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ регистрировали на ИК Фурье спектрометре Vertex 80 (Bruker) с помощью приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) MVP-Pro (Harrick) (материал призмы – алмаз). Спектр КР образца в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}50\text{ см}^{-1}$ получен при комнатной температуре на рамановском дисперсионном спектрометре InVia Reflex RENISHAW ($\lambda = 532\text{ нм}$, $P = 10\text{ мВт}$). Полученные ИК спектры представлены в Дополнительных материалах к статье (рис. 1S). Элементный состав сорбента Т-35 и морфологию отдельных его частиц определяли методом растровой электронной микроскопии и локального элементного анализа на приборе JEOL JED-2300. Поскольку образцы Термоксида 35 сильно электризуются под действием электронного пучка, для получения качественных изображений на образцы напыляли тонкий слой металлического золота с использованием напылительной приставки к микроскопу. Режимы съемки, включая ускоряющее напряжение электронного пучка, подбирали таким образом, чтобы установить распределение как матричных элементов материала (Zr, O), так и элементов с меньшей концентрацией (Ni, Fe, N, C).

Рентгеновскую съемку выполняли на автодифрактометре STADI-P (STOE) в геометрии Брегга–Брентано с вторичным монохроматором в излучении CuK_α . Поликристаллический кремний использовали в качестве внешнего стандарта.

Удельную площадь поверхности материалов и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота образцом Т-35

на установке Gemini VII 2390 V1.30t. Использовали образцы Т-35 со сроком хранения около 2.5 лет. Перед измерениями удельной площади поверхности образец в пробирке помещали в устройство предварительной дегазации Micromeritics VacPrep 061, где откачивали воздух в пробирке до остаточного давления 0.4 мбар. Затем проводили пошаговый нагрев образца до 150°C и выдерживали в течение 2800 мин при постоянной температуре. В конце термической обработки давление в пробирке снизилось до 0.1–0.15 мбар.

Статику сорбции ионов Co(II) сорбентом Т-35 исследовали с использованием радиоактивного индикатора $^{60}\text{CoCl}_2$ с концентрацией носителя 2×10^{-7} моль/л. Для фиксации химического состава использовали раствор 0.5 моль/л NaCl в ацетатном буфере с общей концентрацией ацетат-ионов ($\text{HAc} + \text{NaAc}$) 0.28 моль/л с ионной силой 0.78 моль/л. Концентрацию гуминовых кислот устанавливали на уровне 10 мг/л (6.6×10^{-5} моль/л) разбавлением в исследуемом растворе аликвоты природной воды, содержавшей преимущественно гуминовые кислоты с концентрацией 0.99 г/л.

Равновесное значение степени сорбции S определяли измерением скоростей счета исходных ($I_{\text{исх}}$) и равновесных проб ($I_{\text{равн}}$) через неделю контакта фаз на γ -спектрометре МКС-АТ1315 фирмы «Атомтех» со сцинтилляционным детектором NaI(Tl) 62×62 мм в свинцовой защите в сосуде «Дента»:

$$S = \left(1 - \frac{I_{\text{равн}}}{I_{\text{исх}}}\right). \quad (1)$$

Скорости счета определяли в области фотопиков радионуклида ^{60}Co в диапазоне 1150–1500 кэВ. Коэффициент распределения кобальта K_d определяли по формуле

$$K_d = \left(\frac{S}{1-S}\right) / [m], \quad (2)$$

где S – равновесная сорбция, $[m]$ – отношение массы сорбента (г) к объёму раствора (мл).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах исследованных образцов Т-35 присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний молекул воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Присутствие цианоферрата никеля проявляется в ИК

спектрах в виде интенсивной узкой полосы поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ при 2088 см^{-1} . Полосы при 2099 и 2137 см^{-1} соответствуют симметричным валентным колебаниям $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, при 580 см^{-1} – колебаниям $\delta(\text{FeC})$ цианидного комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [1]. В спектрах КР Т-35 присутствует также линия при 245 см^{-1} основной фазы ZrO_2 тетрагональной модификации и симметричное валентное колебание $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, а также слабые полосы, отвечающие нормальным колебаниям ν_1, ν_3, ν_4 аниона CO_3^{2-} [25] вследствие контакта с воздухом [13]. Согласно данным растровой электронной микроскопии и локального элементного анализа, полученным на приборе JEOL JED-2300, сферические частицы сорбента имеют гладкую наружную поверхность. Ее микро рельеф представляет собой чередование округлых впадин и холмов микронного размера. Спектр возбужденного характеристического рентгеновского излучения поверхности образца показывает присутствие атомов Zr, O, Fe, Ni, K, а также следов Na и C. Распределение этих элементов по поверхностному слою образца частиц Т-35 показывает, что основным матричным элементом является цирконий в виде оксида ZrO_2 (тетрагональной модификации). Локальное распределение атомов цианоферрата Ni-K в масштабе размеров отдельной гранулы сорбента характерно для микрочастиц размер 1–5 мкм, равномерно распределенных по всему объёму гранулы. Более подробно морфологические особенности частиц сорбента описаны в Дополнительных материалах.

Согласно данным рентгенофазового анализа, образец Т-35 представляет собой фазовую смесь смешанного цианоферрата $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$, пространственная группа $F-43m$, размер области когерентного рассеяния 8.5 нм, и слабо окристаллизованного ZrO_2 предположительно пространственной группы $P4_2/n, P2_1/m, P2/c$ (рис. 2S, 3S Дополнительных материалов). Эти данные согласуются с результатами, полученные методами колебательной спектроскопии и электронной микроскопии.

По данным низкотемпературной адсорбции азота образцом Т-35 (см. Дополнительные материалы), общая удельная площадь поверхности частиц сорбента составляет $188.5 \text{ м}^2/\text{г}$ (по методу БЭТ), полный объём пространства пор с размером менее 462 \AA $0.106 \text{ см}^3/\text{г}$, средний размер пор по адсорбции

24.0, по десорбции 28.7 Å. Т-35 в основном является микропористым и переходно-пористым сорбентом

Совокупность физико-химических методов анализа показывает присутствие основных составляющих композита Т-35 – матрицы гидратированного ZrO_2 тетрагональной модификации и частиц фазы $K_2NiFe(CN)_6$.

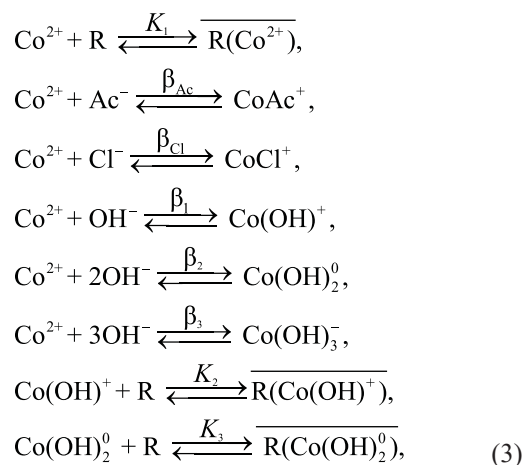
Гуминовые кислоты имели природное происхождение из района г. Салехарда [26]. Согласно данным химического анализа, более 98 мас% органического углерода этой природной воды представлено гуминовыми кислотами [3, 26] (Дополнительные материалы). Во всех экспериментах масса (m) сорбента в системе соответствовала отношению объема раствор (v) к массе сорбента $v/m = 100$ мл/г; размер гранул сорбента 0.4–1.0 мм, емкость по ионам Cs(I) 0.4 ммоль/г. Статическая емкость композита по протонам оксида циркония – 4.4 ммоль/г [9] – отвечала максимальному соотношению ионов кобальта и протонных ол-групп, 5×10^{-6} моль/моль (сорбционная область Генри). Температуру во всех экспериментах поддерживали с помощью жидкостного термостата.

Состав исследуемого раствора, не содержащего гуминовой кислоты, включал аква-ион и комплексные соединения Co(II), области преобладания которых в зависимости от pH показаны на рис. 1. Для построения диаграммы использованы константы устойчивости гидроксо-, ацетатных и хлоридных комплексов ионов для 23°C: $Co(OH)^+ \lg\beta_1 = 4.35$, $Co(OH)_2^0 \lg\beta_2 = 8.40$, $Co(OH)_3^- \lg\beta_3 = 9.70$ [27]; $CoAc^+ \lg\beta_{Ac} = 1.46$ [2]; $CoCl^+ \lg\beta_{Cl} = 2.27$ [28]. Рисунок 1 показывает, что в исследуемой области pH основными являются катионы $CoAc^+$, Co^{2+} , $CoCl^+$ при $pH < 9.5$ и гидроксо-комплексы $Co(OH)^+$, $Co(OH)_2^0$, $Co(OH)_3^-$ при $pH > 9.5$. Выбор в качестве среды раствора сорбата хлоридно-ацетатного буфера определялся тем, что сорбционные равновесия с участием сорбента Термоксид 35 сопровождаются изменением pH раствора, в особенности в области точки нулевого заряда оксида циркония (матрицы). Использованный нами раствор электролитического фона представлял собой буферный раствор, стабилизовавший pH в процессе сорбционного эксперимента. Сорбционное сродство протонных групп поверхности гидратированного оксида циркония к катионам Co(II) имеет иной характер в сравнении с цианоферратом никеля-калия (рис. 5 Дополни-

тельных материалов) [13, 23, 29–33]. Фазы оксида циркония и цианоферрата никеля-калия слабо сорбируют аква-ионы Co^{2+} и $CoCl^+$ [15]. С учетом этого обсуждаемая ниже модель равновесной сорбции рассматривает взаимодействие сорбата с протонными группами основной фазы оксида циркония по механизму поверхностного комплексообразования [13, 32]. Ведущую роль этого механизма косвенно подтверждает величина энтальпии сорбции (-21 ± 11 кДж/моль), найденная из зависимости коэффициента распределения от температуры для области pH 7.0–7.7 (рис. 6 Дополнительных материалов). По порядку величины она существенно превосходит тепловые эффекты, характерные для ионообменной сорбции катионов органическими ионитами [34].

На рис. 2 приведены для сравнения экспериментальные зависимости сорбции Co(II) в координатах $\lg K_d$ pH для раствора состава NaCl–NaAc/HAc (I) и NaCl–NaAc/HAc–HA, где HA – символ протонированных гуминовых кислот. Отдельными экспериментами установлено, что воспроизводимость величины $\lg K_d$ в исследованных условиях характеризуется средней абсолютной погрешностью 0.50–0.60 логарифмических единиц (лог.ед).

Полученную зависимость в системе (I) анализировали на основе модели поверхностного комплексообразования с учетом следующих гомогенных и гетерогенных реакций (3):



где R – символ функциональной протон-содержащей группы, черта означает принадлежность к поверхности сорбента, ZrO_2 . В системе уравнений (3) константы устойчивости β_{Ac} , β_{Cl} , β_{1-3} определены выше. Символы K_1 – K_3 представляют собой гетерогенные константы поверхностного комплек-

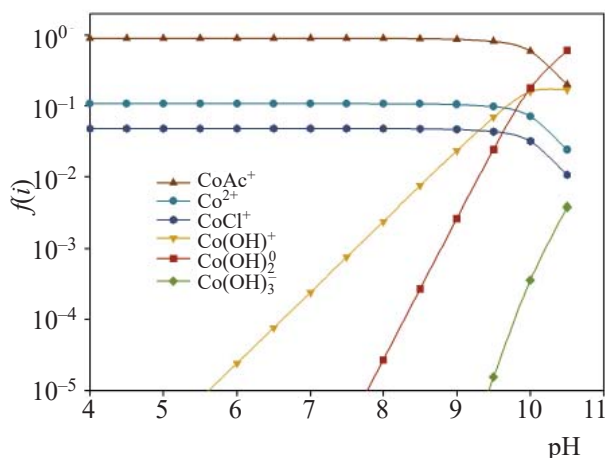


Рис. 1. Долевой состав, $f(i)$, ионов Co(II) в водно-хлоридно-ацетатном растворе с ионной силой (моль/л) 0.78 (ацетат-ионы 0.28, хлорид-ионы 0.50), по результатам расчета, 22°C

сообразования ол-групп гидратированной поверхности оксида с положительно-заряженными и нейтральными частицами Co^{2+} , Co(OH)^+ , Co(OH)_2^0 , а произведения их концентраций с концентрацией $[R]$ поверхностных функциональных групп (OH_2^+ –OH) композита Т-35 дают сортовые коэффициенты распределения K_{di} [5, 31, 32, 35]. Соответствующая равновесиям (3) зависимость сорбции для полного коэффициента распределения ионов кобальта K_d имеет вид

$$K_d = \frac{K_{11} + K_{12}[\text{OH}^-] + K_{13}[\text{OH}^-]^2}{1 + \beta_A c[\text{Ac}^-] + \beta_C I[\text{Cl}^-] + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3} = K_{d1}f(1) + K_{d2}f(2) + K_{d3}f(3),$$

$$K_{11} = K_1[R] = K_{d1}, K_{12} = K_2[R]\beta_1 = K_{d2}\beta_1, K_{13} = K_3[R]\beta_2 = K_{d3}\beta_1. \quad (4)$$

Здесь $f(1, 2, 3)$ – равновесная мольная доля частиц, принятых в модели в качестве сорбирующихся: Co^{2+} , Co(OH)^+ , Co(OH)_2^0 .

Эксперименты вели в области рН нулевого заряда ZrO_2 (рН ~7 [13]). Поэтому изменение поверхностного заряда композита в модели не учитывали, ограничив исследование областью рН, в которой представлены катионы Co^{2+} , CoAc^+ , CoCl^+ и гидроксо-комплексы Co(OH)^+ , Co(OH)_2^0 . Анализ экспериментальных данных $K_d(\text{эксперимент})$ –рН по модели (4) с помощью программы аппроксимации (TableCurve) позволил вычислить численные значения всех коэф-

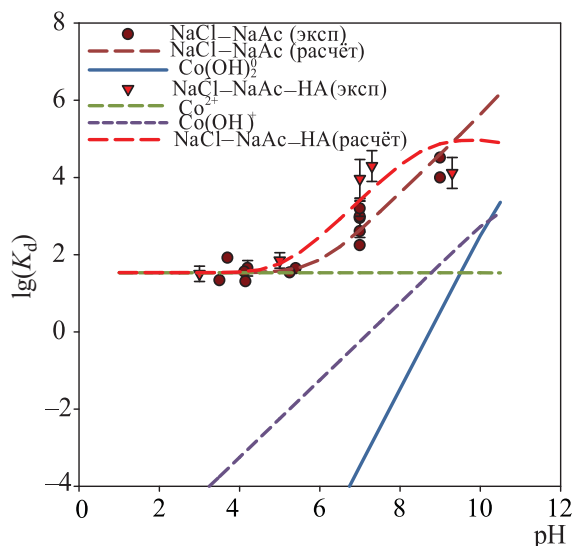


Рис. 2. Экспериментальные зависимости сорбции Co(II) Термоксидом 35 в исследуемом растворе от рН. $K_d(\text{модель})$ – зависимость, полученная в результате моделирования по уравнению (4) с учетом равновесий (3), (6). Цветные точки – зависимость сорбции Co(II) от рН в растворе в присутствии гуминовых кислот. 20°C.

фициентов в системе равновесий (3), а найденные величины констант гидролиза $\lg\beta_{1,2}$ сопоставить с табулированными значениями для нулевой ионной силы: $\lg K_{11} = \lg K_{d1} = 1.50$; $\lg K_{12} = 9.70$; $\lg K_{d2} = 5.30$; $\lg K_{13} = 10.70$; $\lg K_{d3} = 2.20$; $\lg\beta_1 = 4.40$ (табулированное значение 4.35 [27]); $\lg\beta_2 = 8.50$ (табулированное значение 8.40 [27]).

Согласие расчетных и табличных данных является, на наш взгляд, подтверждением адекватности рассмотренной модели и позволяет считать кор-

ректным выбор ионно-молекулярного состава частиц, отвечающего за равновесную сорбцию ионов кобальта гидратированной поверхностью оксидной матрицы сорбента Т-35. В равновесной системе, состоящей из трех ($i = 1-3$) долей (f_i) сорбирующихся частиц кобальта, Co^{2+} , Co(OH)^+ , Co(OH)_2^0 , выполняется соотношение

$$K_d = \sum_i K_{di}f_i \quad (5)$$

между полным коэффициентом распределения K_d и сортовыми коэффициентами распределения K_{di} каждого типа частиц (i), следующее из выражения

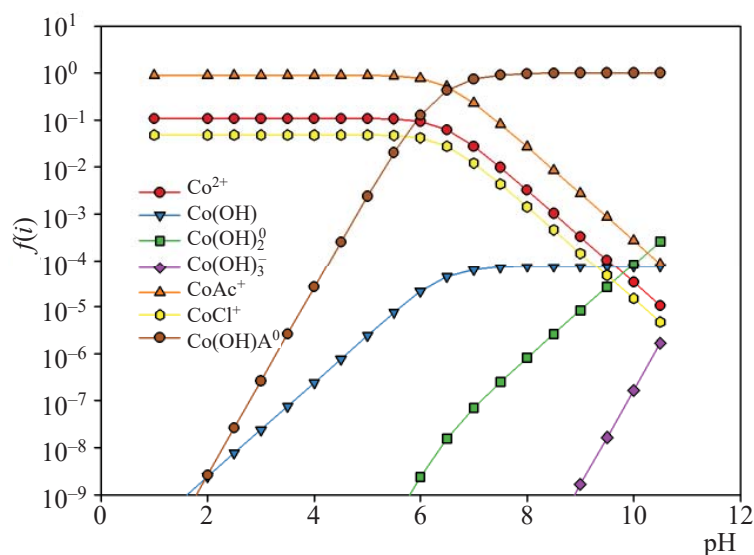
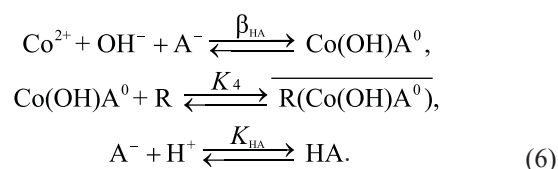


Рис. 3. Поля преобладания ионно-молекулярных частиц Co(II) в растворе (II) по данным табл. 1, 2 для 20–23°C.

(4) [31]. На рис. 2 приведены вычисленные зависимости, характеризующие вклад отдельных сорбируемых частиц кобальта в полный коэффициент распределения по (3), (4) (см. данные выше). Видно, что в области $\text{pH} < 6$ сорбция определяется катионами Co^{2+} и присутствием CoAc^+ и отчасти CoCl^+ . В диапазоне pH 6–8 наибольший вклад в сорбцию ионов кобальта вносят катионы Co(OH)^+ и в меньшей степени Co(OH)_2^0 . Отметим, что буферный раствор влияет на химический состав сорбата вплоть до pH 9, но в присутствии сорбента Т-35 это влияние уменьшается и ограничивается диапазоном pH менее 5, поскольку основными сорбируемыми комплексами в присутствии Т-35 становятся гидроксокомплексы Co(II).

Как видно из рис. 3, присутствие миллиграммовых количеств гуминовых кислот в исследуемом растворе изменяет характер зависимости коэффициентом распределения K_d от pH . Для согласования наблюдаемых изменений в ходе зависимости $K_d(\text{pH})$ достаточно ввести в модель (3), (4) следующие дополнительные равновесия:



Уравнения (6) предполагают термодинамическую возможность образования ионами Co(II) в растворе гуминовой кислоты с концентрацией 6.6×10^{-5} моль/л смешанного молекулярного комплекса состава Co(OH)A^0 . Его сорбция Т-35 описывается гетерогенной константой поверхностного комплексообразования K_4 . В системе уравнений (6) также учтено изменение концентрации анионов гуминовой кислоты в результате их протонирования при $\text{pH} < 6$ с условной константой протонирования K_{HA} [30]. Ниже приведены МНК-оценки коэффициентов модели (3), (4), (6) для системы раствор (II)–Т-35: $\lg K_{14} = 12.70$, $\lg K_{d4} = 4.20$, $-\lg K_{\text{HA}} = 6.40$ (по данным работы [36], 6.6 ± 0.8), $\lg \beta_{\text{HA}} = 8.50$.

Оценку коэффициентов K_{14} , K_{d4} , K_{HA} и β_{HA} по модели (3), (4), (6) выполняли, используя значения ранее найденных и приведенных в табл. 1 параметров. Их относительная погрешность с учетом накопления погрешности косвенных измерений не превы-

Таблица 1. Оценки коэффициентов уравнений (3), (4) для системы «раствор (I) – Т-35», полученные методом наименьших квадратов (МНК-оценки).

Величина	K_{11}/K_{d1}	K_{12}/K_{d2}	K_{13}/K_{d3}	β_1	β_2
$\lg(\text{величина})$	1.50/1.50	9.70/5.30	10.70/2.20	4.40	8.50
\lg [27]	–	–	–	4.35	8.40

Таблица 2. МНК-оценки коэффициентов модели (6, 3, 4) для системы «раствор (II) – Т-35».

Величина	K_{14}/K_{d4}	$K_{\text{НА}}$	$\beta_{\text{НА}}$
lg(величина)	12.70/4.20	6.40	8.50
$-\lg(K_{\text{НА}})$, [36]	–	6.6 ± 0.80	–

шала 0.45–0.55. Из сопоставления данных, полученных без учета и с учетом уравнений (6), следует, что найденная величина константы устойчивости гипотетического смешанно-лигандного гуматного комплекса $\text{Co}(\text{OH})\text{A}^0$ примерно на 2 лог.ед. больше константы устойчивости первого гидроксокомплекса (β_1), а сорбционное сродство (K_{d4}) комплекса $\text{Co}(\text{OH})\text{A}^0$ к Т-35 ниже, чем комплекса $\text{Co}(\text{OH})^+$. Диаграмма преобладания ионно-молекулярных форм $\text{Co}(\text{II})$ в растворе (II) в зависимости от рН (рис. 3) показывает, что в присутствии 10 мг/л природной НА комплекс $\text{Co}(\text{OH})\text{A}^0$ преобладает при $\text{pH} > 6-7$, где перестает сказываться протонирование НА.

В целом совокупность данных по равновесной сорбции микроколичеств ионов $\text{Co}(\text{II})$ в хлоридно-ацетатном растворе сорбентом в зависимости от рН показывает, что Термоксид Т-35 проявляет высокое сорбционное сродство не только к ионам цезия, но и к гидролизующимся катионам $\text{Co}(\text{II})$ в той области рН, где основной вклад в формы состояние ионов вносят комплексы $\text{Co}(\text{OH})^+$ и $\text{Co}(\text{OH})_2^0$. В присутствии анионов гуминовой кислоты преобладающей частицей при рН более 6.5 становится гуматный комплекс $\text{Co}(\text{OH})\text{A}^0$. Его коэффициент распределения близок к коэффициентам распределения комплексов $\text{Co}(\text{OH})^+$ и $\text{Co}(\text{OH})_2^0$. Из полученных данных следует, что сорбент Т-35 может быть применен для совместной сорбции микроколичеств ионов цезия и $\text{Co}(\text{II})$ из технологических растворов с $\text{pH} > 7$ и природной воды в присутствии гуминовых кислот.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны А.Ю. Чуфарову за проведение рентгенофазового анализа образцов Т-35, И.В. Баклановой за исследования сорбента методами ИК и КР спектроскопии, А.А. Маркову за исследование пористости Т-35.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по планам фундаментальных исследования ИХТТ УрО РАН при частичной поддержке проекта РФФИ (проект 18-03-00051).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S003383112106006X для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley-Interscience, 1986. 4th ed. 600 p.
2. *Kotrly S., Sucha L.* Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Chichester: Wiley, 1985. 252 p.
3. *Polyakov E.V., Volkov I.V., Khelbnikov N.A.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 2. P. 161.
4. *Плетнёв Р.Н., Золотухина Л.В., Губанов В.А.* ЯМР в соединениях переменного состава. М.: Наука, 1983. 167 с.
5. АО ПНФ «Термоксид». <http://термоксид.рф/catalog/dezaktivaciya-tehnologicheskikh-vod-aes-i-drugih-predpriyatii-atomnoi-otrasli/> [дата посещения: 24.04.2020].
6. *Ali M.M.S., Sami M., El Sayed A.A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 324. P. 189.
7. *Lomenech C., Drot R., Simoni E.* // Radiochim. Acta. 2003. Vol. 91. P. 453.
8. *Шарыгин Л.М., Пышкин В.П., Боровкова О.Л., Кузнецова А.П., Гераськина Е.А.* // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 1. С. 39.
9. *Eibl M., Virtanen S., Pischel F., Bok F., Lönnrot S., Shawd S., Huittinen N.* // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 487. P. 1316.
10. *Vimalnath K.V., Priyalata S., Chakraborty S., Ram R., Chakravarty R., Dash A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 302. P. 1245.

11. Бойчинова Е.С., Бондаренко Т.С., Абовская Н.В., Колосова М.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, № 2. С. 314.
12. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В., Егоров Ю.В. // Изв. Челябинского науч. центра. Химия и биоэкология. 2004. Т. 24, № 3. С. 91.
13. Железнов В.В., Майоров В.Ю., Полякова Н.В., Силантьев В.Е., Сокольницкая Т.А., Сушков Ю.В., Войт Е.И. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 530.
14. Kosmulski M. // J. Colloid Interface Sci. 2002. Vol. 253. P. 77.
15. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Вишневков А.А., Ятлук Ю.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6, № 6. С. 1001.
16. Шарыгин Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2012. 304 с.
17. Головин Ю.И., Кузнецов Д.Г., Васюков В.М., Шуклинов А.В., Коренков В.В., Григорьев И.П., Столяров А.А. // Вестн. ТГУ. 2013. Т. 18, № 6. С. 3150.
18. Коршунов И.А., Чернооруков Н.Г., Прокофьева Т.В. // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 1. С. 5.
19. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Петров Л.А. // ЖНХ. 2015. Т. 60, № 9. С. 1166.
20. Voronina A.V., Nogovitsyna E.V. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 1. P. 79.
21. Ремез В.П., Иошин А. А. Таишыков О.Л., Щеклеин С.Е. // Тез. докл. Молодежного научного семинара «Реакторы на быстрых нейтронах и соответствующие топливные циклы». Екатеринбург: УрФУ, 2017. С. 36.
22. Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2003. 279 с.
23. Migdisov Art.A., Zezin D., Williams-Jones A.E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. Vol. 75. N 14. P. 4065.
24. Печенюк С.И. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2013. Т. 5, № 2. С. 26.
25. Tewari P.D. // Proc. Symp. on Adsorption from Aqueous Solutions. Houston, Texas: Plenum, 1981.
26. Volkov I.V., Polyakov E.V. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 141.
27. Николаев А.Н. Оценка возможности дезактивации бетона от ^{137}Cs и ^{60}Co реагентным выщелачиванием: дис. ... к.т.н. М.: Радон, 2011. С. 44.
28. Islam Md.A., Morton D.W., Johnson B.B., Pramanik B.K., Angove M.J. // Environ. Nanotechnol., Monitor. Manag. 2018. Vol. 10. P. 435.
29. Zong Zh., Guo P., He Ch., Zhao Y., Liu Sh., Wang H., Pan H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 293. P. 289.
30. Volkov I.V., Polyakov E.V., Denisov E.I., Ioshin A.A. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 1. P. 70.
31. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. 197 с.
32. James R.O., Parks G.A. Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties // Surface and Colloid Science / Ed. E. Matijevi. New York: Plenum, 1982. P. 119.
33. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
34. Корчагин Ю.П. Исследование и применение селективных неорганических сорбентов для совершенствования систем переработки жидких радиоактивных отходов: дис. ... к.т.н. М.: ВНИИ АЭС, 1999. 143 с.
35. Вольхин В.В. // Изв. АН СССРю Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 6. С. 1084.
36. Dinu M.I. // E3S Web of Conf. 2013. Vol. 1. # 32011. P. 1–4.