

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ СОСТОЯНИЯ КОБАЛЬТА СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

© 2025 г. Е. И. Денисов^{a,*}, Е. В. Поляков^б, Е. Д. Пятыгина^а, В. С. Семенищев^а

^aУральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

*e-mail: eidenisov@urfu.ru

Получена 29.11.2024, после доработки 16.01.2025, принята к публикации 20.01.2025

Установлено влияние форм состояния кобальта на параметры межфазного распределения для сорбентов различной природы. Наибольшую специфичность к Со в нейтральной и щелочной среде pH 7–10 имеют неорганические сорбенты на основе гидролизующихся элементов. Сорбционные эксперименты с катионитом КУ-2 в области pH 3–5 показали наличие в растворе формы Со²⁺, которая, по-видимому, является сорбируемой для всех исследуемых сорбентов. В нейтральной и слабощелочной среде на неорганических сорбентах идет поглощение гидроксокомплексов Со(OH)⁺, Со(OH)⁰ по гетерогенной обменной реакции (поверхностное комплексообразование). По виду зависимостей S–pH для неорганических сорбентов сделано предположение о большей устойчивости гидроксокомплексов при микроконцентрации кобальта, чем принято в литературе. Кобальт(II) при сорбции неорганическими сорбентами проявляет признаки инертного сорбата во всем исследованном диапазоне pH.

Ключевые слова: Термоксид-35, Термоксид-5, смешанный гексацианоферрат никеля-калия, Со(II), статика, сорбция, поверхностное комплексообразование, устойчивость гидроксокомплексов

DOI: 10.31857/S0033831125010101

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных проблем переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является удаление из них радионуклидов кобальта. Имея большой период полураспада, ⁶⁰Со, как и ¹³⁷Cs, определяет основную дозообразующую активность накопленных ЖРО и других продуктов атомной промышленности. Особую сложность представляет выделение радионуклидов Со(II), находящихся в сложных растворах в ионно-коллоидном состоянии, включая комплексы с карбоновыми кислотами (щавелевая, муравьиная, лимонная) и этилендиаминетрауксусной кислотой [1, 2].

В разрабатываемых технологиях переработки радиоактивных отходов целесообразно применять коллекторы коллективного действия, наиболее специфичные к группам радионуклидов и их отдельным химическим формам. Одними из перспективных неорганических сорбентов для извлечения ионов цезия следует считать смешанные гексацианоферраты(II) калия и многовалентных металлов (железо, никель, медь, цинк и др.). Их высокая специфичность и селективность по отношению к цезию(I) связана с цеолитным эффектом, который относят к числу стерических (т.е. зависящих от размеров и электронной конфигурации). Для кобальта(II) в роли коллекторов

наиболее перспективны гидроксиды многовалентных металлов.

Все большее количество исследователей применяют комплексный подход к выделению сразу нескольких радионуклидов с кардинально различными химическими свойствами. Известны примеры осадительных технологий с использованием смеси осадков цианоферратов железа-калия и никеля-калия, способствующих одновременному выделению из солевого раствора радионуклидов цезия за счет сиотового эффекта и кобальта за счет гидролиза [3, 4]. Установлено, что в процессе соосаждения ⁶⁰Со и ¹³⁷Cs с твердой фазой KFe[Fe(CN)₆] степень выделения радионуклидов из модельного раствора кубового остатка, содержащего 300 г/л NaNO₃ и 3.4 × 10⁻⁵ моль/л ЭДТА, не превышает 80% для ⁶⁰Со и 99% для ¹³⁷Cs [4].

Более технологичным является использование смешанных цианоферратов Ni-K в составе композитов на основе силикагеля и алюмосиликата, обеспечивающих эффективное выделение ионов цезия и кобальта в области начала его гидролиза [5, 6].

Например, сорбент Термоксид-35 проявляет необходимые свойства коллектора для удаления радионуклидов Со(II) из технологических и природных растворов при pH > 7 [7, 8].

Для комплексного выделения сразу нескольких радионуклидов предпочтительны сорбенты, например марки “Термоксид”, уже много лет получаемые в промышленном масштабе ПНФ “Термоксид”, сейчас АО “Неорганические сорбенты”, г. Заречный [9]. Особое место среди композитных сорбентов на основе оксидов циркония принадлежит композитам марки “Термоксид”, предназначенным для выделения и связывания продуктов деления и активации в высокотемпературных водных средах [10]. Гидратированный оксид циркония марки “Термоксид-3” проявляет сродство к гидролизующимся катионам, но не обладает высокой специфичностью к ионам Cs(I). Введение в его пористую структуру смешанного цианоферрата никеля-калия придает композиту Термоксид-35 высокую специфичность к радионуклидам цезия. Аморфные гидратированные оксиды циркония, приготовленные различными коллоидно-химическими методами, подвержены старению, изменению структурно-морфологических характеристик под воздействием различных факторов, что ухудшает их сорбционные параметры [11]. Стабилизацию кристаллической решетки оксида циркония проводят введением в нее второго компонента, что существенно увеличивает сорбционное сродство и селективность получаемых сорбентов к целевым ионам. Высокое сродство Термоксида-35 к гидроксокомплексам многозарядных катионов вызвано наличием на поверхности гидратированного оксида циркония химически связанных молекул воды, ол- и оксо-групп и их способностью к поверхностному комплексообразованию [12–19].

В работе [7] предложена модель распределения комплексов Co^{2+} , CoAc^+ , CoCl^+ , Co(OH)^+ , Co(OH)_2^0 , Co(OH)_3^- между раствором и сорбентом Термоксид-35 в рамках представлений о поверхностном комплексообразовании. По данным статики сорбции микролитиев ионов Co(II) сорбентом Термоксид-35 в хлоридно-ацетатном растворе установлена зависимость коэффициента распределения кобальта (K_d) от pH, концентрации гуминовых кислот и температуры. Результаты кинетических исследований сорбции Co Термоксидом-35 соответствуют смешанно-диффузионной модели кинетики, включающей стадии пленочной и гелевой диффузии в макро- и микропорах зерна сорбента. Установлена энергия активации гелевой диффузии – 20.7 ± 10.0 кДж/моль при pH 7.5 [8].

Таким образом, склонность к гидролизу ионов Co(II) и наличие высокой удельной поверхности у сорбента Термоксид-35 делает возможным сочетание диффузионных и химических стадий во внешне- или внутрикинетическом режиме сорбционного массопереноса.

Целью работы являлась детализация механизма сорбции микролитиев ионов Co(II) сорбентом Термоксид-35 за счет установления роли форм состояния кобальта в их перераспределении между

фазами цианоферрата никеля-калия, гидратированного оксида циркония и раствором сорбата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сорбент Термоксид-35 (Т-35), синтез 2012 г. (НПФ “Термоксид”, г. Заречный). Сорбент Т-35 получают обработкой высушенных при температуре 100°C гранул гидроксида циркония солью никеля и желтой кровяной солью, в результате массовая доля смешанного гексацианоферрата никеля-калия достигает 25–31%. Показано [7], что сорбент в течение длительного времени сохраняет свои свойства и пригоден для использования. Для моделирования гидроксидной фазы, не-подверженной процессу старения, выбрали сорбент Термоксид-5 (Т-5) – гидратированный диоксид титана с примесью 5 мас% оксида циркония, прокаленный при 450°C, синтез 2011 г. (НПФ “Термоксид”). Его основные сорбционные и физико-химические характеристики приведены в работе [20]. В качестве отдельной фазы гексацианоферрата никеля-калия использовали мелкодисперсный осадок смешанного гексацианоферрата никеля-калия (ФНК), производства НПП “Эксорб” (г. Екатеринбург). Сорбционные свойства ФНК и Т-35 определяются действием фазы гексацианоферрата никеля-калия. Для сравнения выбран сорбент КУ-2 в натриевой форме, обладающий высокой химической и механической устойчивостью в растворах и установленным механизмом сорбции катионов.

В экспериментах по сорбции использовали трассер ^{60}Co с удельной активностью 6.5×10^8 Бк/г при объемной активности раствора 30 кБк/л, что соответствует концентрации стабильного носителя 8×10^{-7} моль/л. В качестве модельных растворов использовали 0.2–0.5 моль/л NaCl , pH корректировали добавлением HCl или NaOH . Для экспериментов с фиксированным pH применяли ацетатный буфер с pH ≈ 4 и боратный буфер с pH ≈ 9, при этом общая концентрация электролита составляла 0.2 моль/л для сорбента КУ-2 и 0.5 моль/л для неорганических сорбентов. В ранее проведенных сорбционных экспериментах установлено, что влияние концентрации посторонних электролитов на степень извлечения кобальта изучаемыми неорганическими сорбентами невелико. Для катионита эта зависимость известна. Все эксперименты проведены при комнатной температуре (18–22°C). В большинстве случаев растворы с сорбентом перемешивали на мешалке в течение 5–7 сут для установления в системе сорбционного равновесия, затем разделяли фазы с помощью бумажных фильтров и проводили измерение равновесных скоростей счета, pH среды. Для установления равновесия между формами состояния кобальта в растворе радиоактивный индикатор вносили за сутки до сорбционного эксперимента.

Равновесное значение степени сорбции S определяли измерением скоростей счета исходных ($I_{\text{исх}}$) и равновесных проб ($I_{\text{равн}}$) на гамма-спектрометре МКС-АТ1315 фирмы "Атомтех" со сцинтиляционным детектором NaI (Tl) 62×62 мм в свинцовой защите. Скорости счета определяли в области фотопиков радионуклида ^{60}Co в диапазоне 1150–1500 кэВ. Для большей надежности проводили измерения скоростей счета раствора и сорбента как до, так и после сорбции. Относительная погрешность данного метода измерения отдельных проб составляет 5–10%.

Степень сорбции (S) в долях единицы рассчитывали по результатам измерения раствора и всех других наблюдаемых фаз соответственно:

$$S = \left(1 - \frac{I_p}{I_{\text{исх}}}\right) \text{ или } S = \frac{I_{\text{коп}}}{I_{\text{исх}}}, \quad (1)$$

где I_p – скорость счета раствора после сорбции, имп/с; $I_{\text{исх}}$ – скорость счета раствора до сорбции, после сорбции $I_{\text{исх}}$ можно выразить следующим образом: $I_{\text{исх}} = I_p + I_{\text{стекл}} + I_{\text{коп}}K + I_{\text{бум.ф}}K$, имп/с, здесь $I_{\text{стекл}}$ – скорость счета стекла вмещающей посуды после сорбции, имп/с, $I_{\text{бум.ф}}$ – скорость счета задержанного бумажным фильтром после фильтрации равновесного раствора имп/с, $I_{\text{коп}}$ – скорость счета сорбента после сорбции, имп/с, K – коэффициент пересчета, учитывающий различную геометрию измерений пробы, например объемной – раствора и точечной – сорбента, $K = I_{\text{p-a}}/I_{\text{коп-a}}$, где $I_{\text{p-a}}$, $I_{\text{коп-a}}$ – скорость счета раствора и сорбента при одинаковой активности пробы.

Долю коллоидов (α_k), или долю, задержанную бумажным или ядерным фильтром после фильтрации равновесного раствора, рассчитывали следующим образом:

$$\alpha_k = \frac{I_{\text{колл}}}{I_{\text{исх}}}, \quad (2)$$

где $I_{\text{колл}}$ – скорости счета фильтра, имп/с.

По результатам измерений рассчитывали степень сорбции (S) и определяли величину K_d по формуле (3):

$$K_d = \varepsilon/[m], \text{ мл/г}, \quad (3)$$

где ε – сорбционное отношение, $\varepsilon = S/(1 - S)$; $[m]$ – удельное содержание сорбента в гетерогенной системе, $[m] = m/V$, где m – масса навески сорбента, г, V – объем раствора, мл. Для зависимости $\lg K_d - \lg a$ активность ионов натрия рассчитывали следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum C z^2, \\ \lg f &= -0.512 \times 2^2 \times \sqrt{\mu}, \\ \lg a_i &= \lg (10^{\lg f} \cdot C), \end{aligned}$$

где μ – ионная сила раствора, f – коэффициент активности иона, a_i – активность иона, z – заряд иона, C – концентрация иона, моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для учета систематических составляющих погрешности принятой методики измерения активности фазы сорбента и раствора была исследована зависимость степени сорбции стеклом и доли кобальта, задерживаемого фильтровальной бумагой и ядерным фильтром (диаметр пор 1 мкм) от pH. Такие зависимости позволяют оценить наличие коллоидов кобальта и сорбционные потери на бумажном фильтре и стенках посуды.

На рис. 1 представлены результаты, характеризующие потери (S) ионов кобальта(II) при сорбции стеклом вмещающей посуды. До pH 8.5 сорбция ионов кобальта стеклом вмещающей посуды незначительна ($S \approx 0.02$), далее резко возрастает до $S \sim 0.1$ (pH 9) и $S \sim 0.6$ (pH 10). Ход зависимости сорбции стеклом хорошо совпадает с ходом зависимости мольной доли гидроксокомплексов Co(II) от pH (константа гидролиза кобальта $pK_{\text{гл}} = 8.9$ [21]), что можно связать с реакциями их поглощения гидроксильными (Si–OH) группами стекла в процессе контакта с посудой и/или коллоидом кремнекислоты [22].

Аналогичный вид имеют зависимости доли Co(II) , ушедшего из раствора при фильтрации через бумажный и ядерный фильтры (рис. 2). По данным работы [23], минимальная концентрация Co(II) в растворе при процессе гидролиза составляет $\sim 10^{-6}$ моль/л, что позволяет считать обнаруживаемые нами коллоиды псевдоколлоидами.

По причине мелкодисперсности осадка ФНК степень извлечения определена как сумма степени сорбции и доли, задерживаемой бумажным фильтром. Тем самым его сорбционные параметры незначительно завышены. Во всех других случаях степень сорбции стеклом и долю, задерживаемую бумажным фильтром, учитывали при расчете величины S . При $\text{pH} < 9.5$ эти сорбционные потери невелики, но при $\text{pH} > 10$ можно ожидать значительной конкуренции в нашей сорбционной системе за ионы кобальта(II).

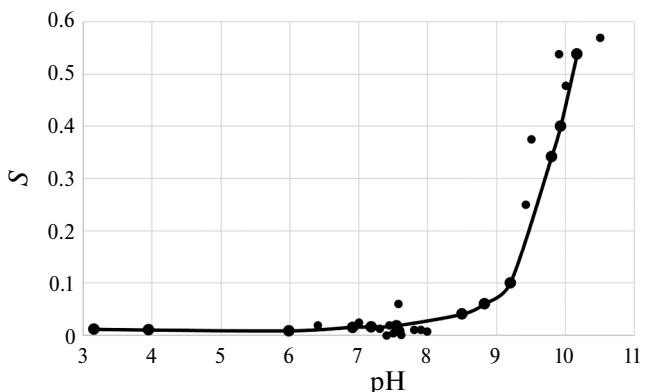


Рис. 1. Зависимость степени сорбции (S) кобальта стенками вмещающей посуды от pH. Объем раствора 25 мл, время установления равновесия 1 неделя, солевой фон 0.2 М NaCl.

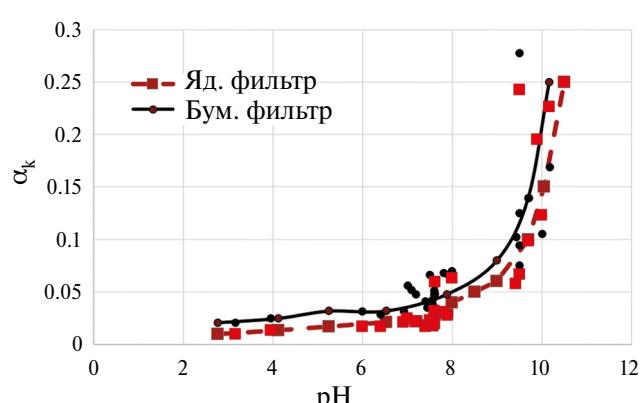


Рис. 2. Доля Co(II), выделенная из раствора при фильтрации через бумажный и ядерный фильтры с диаметром пор 1 мкм (α_k). Время установления сорбционного равновесия 1 неделя, солевой фон 0.2 М NaCl.

Полученные эмпирические зависимости S –pH для сорбентов Т-35 и Т-5 показали, что в экспериментах при различной удельной массе $[m]$ разброс значений K_d при одном и том же pH значителен. Более наглядным при исследовании влияния pH на сорбцию кобальта(II) является представление результатов в координатах S –pH, рис. 3.

По данным работы [7], до начала гидролиза (pH 9.5) преобладающей формой являются ацетатные комплексы (CoAc^+) при меньшем количестве катиона кобальта (Co^{2+}) и еще меньшем количестве хлоридных комплексов. При условиях проведения эксперимента (рис. 3) до pH 6 превалирующей формой в растворе будет Co^{2+} .

Зависимости S –pH для всех неорганических сорбентов (Т-35, Т-5, ФНК) имеют достаточно протяженное плато (S практически постоянно: ~ 0.1 в области pH от 3 до 5), при pH ~ 5 –6 степень сорбции резко возрастает и далее выходит на плато $S \sim 0.8$. Для неорганических, гидроксидных сорбентов

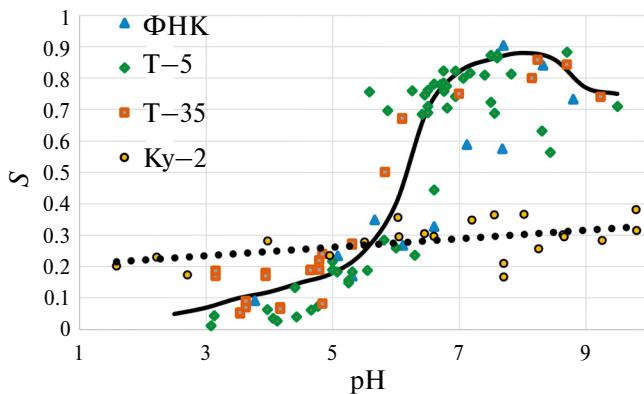


Рис. 3. Зависимости степени сорбции кобальта от pH раствора. Сорбенты Т-35 ($[m] = 0.01$ –0.002), Т-5 ($[m] = 0.01$ –0.002), ФНК ($[m] = 0.002$), 0.2–0.5 М NaCl; КУ-2 ($[m] = 0.002$), 0.2 М NaCl.

подобный S-образный вид изотерм сорбции связывают с поглощением возникающих гидроксокомплексов, что подразумевает наличие функциональных гидроксильных групп также и у ФНК. В области плато при pH от 3 до 5 поглощение Co^{2+} (это преобладающая форма катиона кобальта) наблюдается с невысоким K_d . По мере появления гидроксокомплексов (pH 6–9) K_d резко возрастает до 10^3 .

Для сорбента, способного к ионообменному поглощению Co^{2+} – КУ-2 в солевой форме, во всей исследованной области pH величина S сохраняется примерно одинаковой с незначительным увеличением от $S = 0.2$ при pH ~ 2 до $S = 0.35$ при pH ~ 9.5 . Подобное отсутствие зависимости K_d от pH типично для сильнокислотного катионита [24]. Появление после pH ~ 8 гидроксокомплекса $\text{Co}(\text{OH})^+$ не изменяет сорбцию на КУ-2 вплоть до pH 10, где практически весь кобальт представлен данным гидроксокомплексом. Разницу в pH начала резкого увеличения S на зависимостях S –pH для сорбентов и поверхности стекла при предположении о сорбции одной формы можно объяснить различием кислотно-основных свойств сорбционных центров. При наличии солевого фона 0.2–0.5 М все исследованные неорганические сорбенты обладают функциональными OH-группами, рK которых находится в диапазоне ~ 7.5 –8.5 [20]. В рамках аквакислотной модели сорбции [25] производная (p) изотермы $\lg K_d$ –pH для кислой области pH будет соответствовать заряду сорбируемого комплекса. Параметры уравнений линейной регрессии изотерм сорбции $\text{Co}(\text{II})$ приведены в табл. 1. Значение p

$$p = \left(\frac{d \lg(K_d)}{dpH} \right) \quad (4)$$

левой, восходящей ветви для всех растворов в пределах погрешности равно 1, что в нашем случае относится к сорбции формы $\text{Co}(\text{OH})^+$.

Следует обратить внимание на значительный (в разы) разброс значений K_d , приведенных в табл. 1, который характерен для больших и малых значений S . В области плато pH 3–5, где превалируют ионы Co^{2+} , K_d для всех сорбентов невелик и примерно одинаков, что может быть следствием взаимодействия с одной сорбируемой формой.

Для выяснения участия в сорбционном процессе различно сорбируемых форм у каждого из сорбентов

Таблица 1. Параметры сорбции $^{60}\text{Co}(\text{II})$ различными сорбентами (значения K_d приведены при минимальном и максимальном отношении $[m] = m/V$) и значения p [выражение (4)] в области возрастающей степени сорбции при pH ~ 5 –7

Сорбент	K_d при pH ~ 4	K_d при pH ~ 9	p
Т-35	13–34	420–1100	1.0 ± 0.3
Т-5	8–65	900–1300	1.0 ± 0.4
ФНК	100	1800	1.0 ± 0.4
КУ-2	90	110	0.1 ± 0.1

снимали изотермы $\lg \epsilon - \lg [m]$ при переменной массе сорбента. Были выбраны два фиксированных значения pH: ~4 (ацетатный буфер), где в растворе преобладали ионы CoAc^+ , Co^{2+} ; ~9 (боратный буфер) — преобладание гидроксокомплексов состава $\text{Co}(\text{OH})^+$, $\text{Co}(\text{OH})_2$. На рис. 4 приведены типичные зависимости $\lg \epsilon - \lg [m]$. Полученные данные для линейных участков изотерм с указанием погрешности оцененных величин p и оценки K_d приведены в табл. 2.

Разброс значений K_d в табл. 1 и 2 связан с неоднородностью, инертностью сорбата, реализуемого при различных условиях сорбционного эксперимента.

При pH ~4 для всех сорбентов, кроме КУ-2, получены близкие результаты, причем в случае неорганических композитов $p1 \sim 0.30$, $K_d 10-200$ мл/г. Для ионита сравнения КУ-2 имеем $p1 \sim 1.0-0.6$ и $K_d 40-70$ мл/г, что еще раз подтверждает предположение о неизменности набора сорбируемых форм и механизмов поглощения $\text{Co}(\text{II})$. При дополнительном введении в модельный раствор ацетат- и хлорид-ионов (0.2–0.5 M растворы) значимого изменения степени сорбции и величины K_d не наблюдается (табл. 1 и 2). Это предполагает невысокую сорбцию ионов CoAc^+ и CoCl^+ .

Для КУ-2 в слабокислой среде pH 4 (ацетатный буфер) $p1 = 1.05 \pm 0.15$, и сорбция ионов Co^{2+} протекает равновесно по механизму катионного обмена во всем диапазоне масс катионита. При этом для

КУ-2, как и для неорганических сорбентов, наблюдается невысокий K_d (табл. 1, 2).

При pH ~9, как и pH ~4, при сорбции кобальта неорганическими сорбентами найденные величины $p1 \sim 0.38$, $K_d > 1000$ мл/г, а доля $\text{Co}(\text{II})$, сорбированного в виде гидроксокомплексов $\text{Co}(\text{OH})^+$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$, близка к единице (~0.8). В случае катионита КУ-2 при pH ~9 ($p1 \sim 0.65$) нет простой катионной формы, обладающей максимальной специфичностью к КУ-2, и меньшим K_d , чем для pH ~4.

В процессе получения изотерм $\lg \epsilon - \lg [m]$ исследовали конкуренцию сорбента и других фаз за сорбируемые формы кобальта. Зависимость степени сорбции стеклом и доли задерживаемого бумажным фильтром $\text{Co}(\text{II})$ от удельной массы $[m]$ сорбентов КУ-2 и Т-35 приведены на рис. 5.

При pH ~4, как и pH ~9, степени сорбции стеклом и доли задерживаемого бумажным фильтром $\text{Co}(\text{II})$ в зависимости от удельной массы сорбентов Т-35 и КУ-2 одинаковы в пределах погрешности. Степень сорбции стеклом составляет ~0.02, а доли задерживаемого бумажным фильтром $\text{Co} \sim 0.06$.

Можно подытожить, что при большой разнице K_d в сорбционных экспериментах, различных pH и различной природе сорбентов наблюдаемые величины S_{ct} и доля, задерживаемая бумажным фильтром, в пределах погрешности одинаковы и не отличаются от результатов в чистых растворах без сорбентов (рис. 1, 2). Такое поведение сорбата предполагает необратимость сорбции кобальта любыми

Таблица 2. Сводная таблица параметров величин $p1 = \left(\frac{d \lg(K_d)}{d \lg[m]} \right)$ для линейных участков и оценки K_d (мл/г) при сорбции ^{60}Co различными сорбентами

Сорбент	Ацетатный буфер, pH ~4		Боратный буфер, pH ~9	
	$p1 \pm \Delta p1$	K_d^*	$p1 \pm \Delta p1$	K_d^*
Т-35	0.35 ± 0.07	10–90	0.43 ± 0.10	100–1200
Т-5	0.30 ± 0.05	10–100	0.37 ± 0.06	100–1500
ФНК	0.28 ± 0.05	40–200	0.36 ± 0.06	200–1800
КУ-2	1.05 ± 0.15	30–50	0.63 ± 0.09	10–70

*Приведен диапазон “наибольшее–наименьшее полученное значение K_d ”.

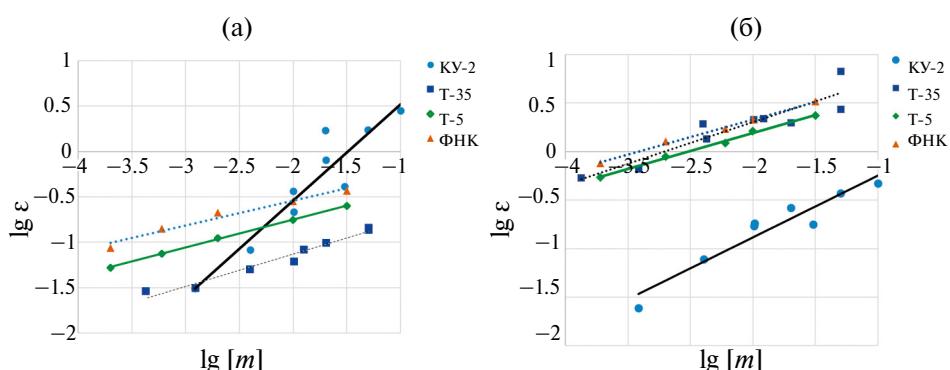


Рис. 4. Изотермы сорбции Co $\lg \epsilon - \lg [m]$ сорбентами Т-35, КУ-2, Т-5, ФНК: *а* — pH ~4 (ацетатный буфер), *б* — pH ~9 (боратный буфер).

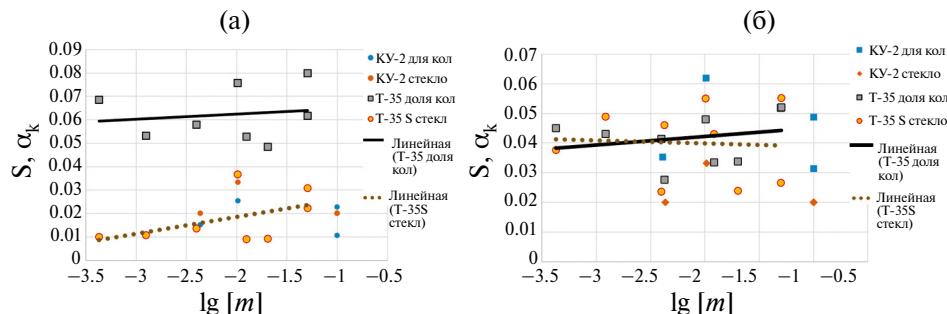


Рис. 5. Зависимость степени сорбции стеклом (S) и доли Co(II) , задерживаемого бумажным фильтром (α_k), от удельной массы по результатам сорбции сорбентами КУ-2 и Т-35: a – $\text{pH} \sim 4$ (ацетатный буфер), b – $\text{pH} \sim 9$ (боратный буфер).

гидроксильными группировками: увеличение массы сорбентов на 2.5 порядка величины не приводит к заметному межфазному перераспределению ионов Co(II) .

Для подтверждения катионообменной реакции сорбции Co(II) катионитом КУ-2 получены зависимости коэффициента распределения Co от активности (a) ионов натрия (концентрации солевого фона) при $\text{pH} 4$ (ацетатный буфер) и $\text{pH} \sim 9$ (боратный буфер). Результаты приведены на рис. 6. Найденный параметр производной $p_2 = \left(\frac{d \lg(K_d)}{d \lg a} \right)$ для зависимости $\lg K_d - \lg a$ (табл. 3) характеризует заряд сорбируемой формы Co(II) в реакции гетерогенного взаимодействия. При $\text{pH} 4$ (ацетатный буфер) $p_2 = 1.9 \pm 0.2$, что иллюстрирует гетерогенный обмен ионов Na^+ на ионы кобальта Co^{2+} в равновесных условиях. Данный факт показывает, что поглощение ионов Co(II) катионитом КУ-2 в прямом (сорбция) и обратном (десорбция) направлениях протекает полно и обратимо (рис. 4, 6). Для $\text{pH} \sim 9$ (боратный буфер) отношение зарядов обменивающегося противоиона $p_2 = 0.42 \pm 0.13$, что свидетельствует о более сложной стехиометрии ионного обмена в этих условиях.

При сравнении полученных результатов можно отметить, что гидролиз в поверхностном слое сорбента, как и ионообменное поглощение наиболее сорбируемой формы, доля которой невелика, но которая имеет большой K_d , должно приводить к перераспределению между формами, чего не наблюдалось в экспериментах. В предположении, что равновесие между гидроксокомплексами Co(II) замедлено (инертный сорбат), степень сорбции 0.8 может быть реализована, только если исходное содержание этих

Таблица 3. Параметры p уравнений линейных участков и оценки K_d (мл/г) при сорбции ^{60}Co сорбентом КУ-2. Концентрация солевого фона 0.2 М NaCl

Сорбент (выполнение закона Генри)	Ацетатный буфер, $\text{pH} \sim 4$		Боратный буфер, $\text{pH} \sim 9$	
	$p_2 \pm \Delta p_2$	K_d	$p_2 \pm \Delta p_2$	K_d
КУ-2	1.90 ± 0.20	50	0.42 ± 0.13	30

гидроксокомплексов велико при данном pH . Можно предположить, что Co(II) – более гидролизующийся элемент, чем принято полагать. Отметим, что данные по устойчивости гидроксокомплексов Co(II) [6, 21, 26, 27] не сильно различаются между собой на уровне макроконцентраций катиона. Так, значение константы устойчивости ($\lg(\beta_1)$) гидроксокомплексов Co(II) находится в пределах 4.35–5.10 лог. ед. Согласно полученным нами данным, кобальт(II) по комплексообразующим свойствам ближе к Fe(II) . Для объяснения данных рис. 3 и табл. 1 можно пересчитать распределение форм состояния Co(II) в зависимости от pH , считая его более гидролизующимся элементом, как Fe^{2+} , $\text{p}K_{\text{гидр}} \sim 7$ [21].

Для построения диаграммы распределения форм состояния Co (рис. 7) использованы данные по константам гидролиза гидроксокомплексов и устойчивости ацетатных и хлоридных комплексов ионов

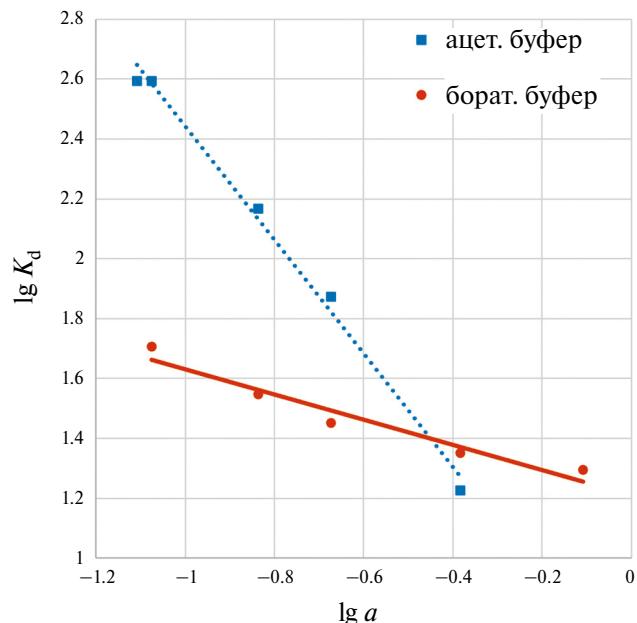


Рис. 6. Зависимости коэффициента распределения K_d (мл/г) ионов Co(II) между катионитом КУ-2 и раствором от активности ионов Na^+ (концентрации солевого фона a , М) при $\text{pH} \sim 4$ (ацетатный буфер) и $\text{pH} \sim 9$ (боратный буфер). $[m] = 0.004$.

для 23°C: $\text{Co}(\text{OH})^+$ $pK_{\text{pl}} = 6.9$; $\text{Co}(\text{OH})_2^0$ $pK_{\text{pl}} = 8.25$, как для Fe^{2+} [21]; CoAc^+ $\lg(\beta_{\text{Ac}}) = 1.46$ [26]; CoCl^+ $\lg(\beta_{\text{Cl}}) = 0.1$ [27].

Из рис. 7 видно, что в области pH от 2 до 7.5 преобладают катионы CoAc^+ , Co^{2+} , CoCl^+ , при $\text{pH} > 7.5$ – гидроксокомплексы $\text{Co}(\text{OH})^+$, $\text{Co}(\text{OH})_2^0$. При изменении концентрации и состава солевого фона раствора pH начала образования гидроксокомплексов $\text{Co}(\text{OH})^+$ практически не изменяется, тогда как долевое распределение форм изменится значительно: при уменьшении до 0 концентрации ацетат-иона и с ростом pH доля Co^{2+} , $\text{Co}(\text{OH})^+$ увеличивается до 0.8 в максимуме. При таком виде (рис. 3 и 7) наблюдается наибольшее сходство хода зависимости степени сорбции неорганическим сорбентами $\text{Co}(\text{II})$ и доли $\text{Co}(\text{OH})^+$, $\text{Co}(\text{OH})_2^0$. Согласно нашим экспериментальным данным и расчету равновесных долей преобладания комплексов $\text{Co}(\text{II})$, при $\text{pH} \sim 4$ (Co^{2+}) и $\text{pH} \sim 9$ ($\text{Co}(\text{OH})_2^0$), их доля близка к 1. Причину инертности сорбата на гидроксидных сорбентах при преобладании одной формы в растворе можно выяснить методами кинетики сорбции.

Сопоставление результатов обработки изотерм для группы неорганических сорбентов и КУ-2 показывает, что катионит КУ-2 демонстрирует картину равновесного поведения катионов Co^{2+} в области $\text{pH} < 6$, отвечающую изотерме Генри, $p1 = 1$. Для группы неорганических сорбентов в растворе того же состава производная $p1$ меньше единицы. Это может говорить о вкладе в результат сорбции неконтролируемого изменения в формах состояния $\text{Co}(\text{II})$, создаваемого самими сорбентами. Причиной изменения физико-химического состава раствора и форм состояния сорбата может служить собственно химическое растворение сорбента в процессе достижения равновесия, а также выделение

в раствор полимерных частиц вследствие коллоидно-химического растворения (пептизации) сорбентов. Последнее характерно для гелей гидроксидов и смешанных гексацианоферратов никеля-калия [28]. Примеры влияния химической растворимости сорбента на химическое состояние и изотермы сорбции микроэлементов можно найти в работах [5, 29, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты по влиянию параметров раствора (pH) и сорбентов (отношение массы сорбента к объему раствора $[m]$) на коэффициент распределения $\text{Co}(\text{II})$ показали, что формы состояния кобальта существенно влияют на характер его межфазного распределения для сорбентов различной природы. Наибольшую специфичность к $\text{Co}(\text{II})$ имеют неорганические сорбенты на основе оксидов гидролизующихся элементов в среде с pH 7–10. Сорбция гидроксокомплексов $\text{Co}(\text{II})$ выбранными неорганическими материалами определяется механизмом поверхностного комплексообразования с OH-группами гидратированных оксидов Ti , $\text{Zr}(\text{IV})$, продуктов гидролиза кристаллической фазы НКФ. Отличием поглощения ионных форм $\text{Co}(\text{II})$ сульфокислотным катионитом КУ-2 в области pH 3–5 в сравнении с гидратированными оксидами является равновесный характер ионообменной сорбции $\text{Co}(\text{II})$ и соблюдение закона Генри $p1 \approx 1$ при практически нулевой растворимости КУ-2 в водно-ацетатных растворах.

Несмотря на традиционную форму зависимости S –pH для сорбента Т-35 и подобие зависимостей S и распределения $\text{Co}(\text{OH})^+$ и $\text{Co}(\text{OH})_2^0$ от pH (рис. 7), в сорбционной системе при pH 6–10 равновесие не устанавливается даже при значительном времени контакта (5–7 сут). Об этом свидетельствует

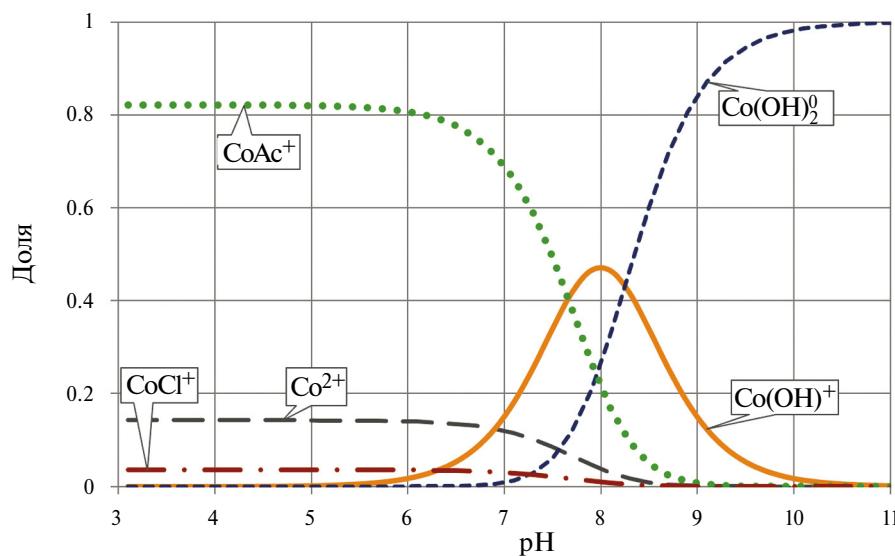


Рис. 7. Распределение ионных форм $\text{Co}(\text{II})$ в зависимости от pH. Состав модельного раствора: 0.2 М по Cl и 0.2 М по ацетат-иону [7, 8].

отклонение от закона Генри ($p1 < 1$) для всех неорганических сорбентов. Это позволяет предположить, что ионы кобальта на уровне микроконцентраций проявляют свойства, близкие по склонности к гидролизу, например к ионам Fe(II), $pK_{\text{гидр}} \sim 7$. Следует учитывать, что некоторая доля ионов Co(II) во всем исследованном диапазоне pH образует сорбционные коллоиды, сорбируются поверхностью стекла, причем эта адсорбция носит необратимый характер даже при возрастании массы сорбента в растворе на 2.5 порядка. Можно предположить, что вероятной причиной неравновесного состояния изучаемой системы является устойчивое псевдоколлоидное состояние части ионов Co(II). Его источником является адсорбция гидроксокомплексов кобальта продуктами коллоидно-химического растворения стекла посуды и/или материала самих неорганических сорбентов. В пользу основной роли последнего предположения свидетельствует тот факт, что химически инертный материал сульфокатионита КУ-2 на основе сополимера стирола не может являться неконтролируемым источником коллоидных частиц вследствие низкой пептизации. Это объясняет наблюдаемое равновесное состояние сорбционной системы КУ-2–Co(II)–электролит в кислой области.

Явление коллоидно-химического растворения материала неорганических сорбентов в растворах [22] до сих пор является недостаточно изученным фактором воздействия на поведение сорбционных систем с участием микроколичеств сорбируемых ионов и их радионуклидов. Приводимые в статье аргументы показывают актуальность дальнейших исследований в этом направлении.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность за помощь в проведении экспериментальных исследований Кузнецовой А.О.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа финансировалась за счет средств бюджета организаций без привлечения дополнительных источников.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремез В.П., Иошин А.А., Ташлыков О.Л., Щекленин С.Е. // Молодежный научный семинар “Реакторы на быстрых нейтронах и соответствующие топливные циклы”. Екатеринбург: УрФУ, 2017.
2. Локшин Э.П., Иваненко В.И., Корнейков Р.И. // Атом. энергия. 2011. Т. 110. № 5. С. 285–288.
3. Кульюхин С.А., Коновалова Р.А., Горбачева М.П., Румер И.А., Красавина Е.П., Мизина Л.В. Патент RU 2497213. Опубл. 2013.
4. Кульюхин С.А., Коновалова Н.А., Горбачева М.П., Румер И.А. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 4. С. 342–346.
5. Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2003. С. 279.
6. Migdisov Art.A., Zezin D., Williams-Jones A.E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. Vol. 75. N 14. P. 4065.
7. Поляков Е.В., Денисов Е.И., Волков И.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 6. С. 545–552.
8. Поляков Е.В., Денисов Е.И., Волков И.В. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 2. С. 184–192.
9. АО “Неорганические сорбенты”. URL: <http://xn--d1abjhjmml.xn--p1ai/> (дата обращения: 26.11.2024).
10. Шарыгин Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2012. 304 с.
11. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В., Егоров Ю.В. // Изв. Челябинского науч. центра. Химия и биоэкология. 2004. Т. 24. № 3. С. 91–96.
12. Voronina A.V., Nogovitsyna E.V. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57. N 1. P. 79–86.
13. Korshunov I.A., Chernorukov N.G., Prokof'eva T.V. // Radiochemistry. 1976. Vol. 18. N 1. P. 5–9.
14. Lomenech C., Drot R., Simoni E. // Radiochim. Acta. 2003. Vol. 91. P. 453–461.
15. Eibl M., Virtanen S., Pischel F., Bok F., Lönnrot S., Shawd S., Huittinen N. // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 487. P. 1316–1328.
16. Шарыгин Л.М., Пышкин В.П., Боровкова О.Л., Кузнецова А.П., Гераськина Е.А. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 1. С. 39–40.
17. Vimalnath K.V., Priyalata S., Chakraborty S., Ram R., Chakravarty R., Dash A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 302. P. 1245–1251.
18. 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. 530–534.
19. Бойчинова Е.С., Бондаренко Т.С., Абовская Н.В., Колосова М.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 314–324.
20. Денисов Е.И., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 4. С. 332–339.
21. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 192.
22. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 2-е изд. 647 с.
23. Baes C.F., Mesmer R.E. Hydrolysis of Cations. New York: Wiley, 1979. P. 489.

24. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Ч. 2. С. 280.
25. *Егоров Ю.В.* Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. С. 200.
26. *Kotrly S., Sucha L.* Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Chichester, England: Wiley, 1985. P. 252.
27. *Pan P., Susak N.J.* // *Geochem. J.* 1991. Vol. 25. P. 411–420.
28. *Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я.* Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
29. *Semenishchev V.S., Ryabukhina V.G., Voronina A.V., Mashkovtsev M.A., Nikiforov A.F.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. Vol. 309. P. 583–588.

A Study of Cobalt Speciation Using a Sorption Method

E. I. Denisov^a, *, E. V. Polyakov^b, E. D. Piatygina^a, and V. S. Semenishchev^a

^a*Yeltsin Ural Federal University, ul. Mira 19, Yekaterinburg, 620002 Russia*

^b*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Pervomaiskaya 91, Yekaterinburg, 620990 Russia*

*e-mail: eidenisov@urfu.ru

Received November 29, 2024; revised January 16, 2025; accepted January 20, 2025

The effect of cobalt(II) speciation on the parameters of its interphase distribution was studied for different types of sorbents. Inorganic sorbents based on the hydrolyzable elements have shown the highest selectivity for Co in neutral and alkaline media (pH 7–10). The experiments on the cobalt sorption onto KU-2 strong acid cation-exchange resin at pH 3–5 have shown the presence of Co^{2+} , which shows a high affinity for all the sorbents studied. In the neutral and low alkaline media, the inorganic sorbents adsorbed $\text{Co}(\text{OH})^+$ and $\text{Co}(\text{OH})^0$ hydroxo complexes due to heterogeneous ion-exchange reaction (surface complex formation). The appearance of the S–pH dependences for the inorganic sorbents suggests higher stability of cobalt hydroxo complexes at microconcentrations as compared to the literature data. In the whole pH range studied, cobalt(II) showed a behavior of an inert sorbate with all the inorganic sorbents studied.

Keywords: Termoxid-35, Termoxid-5, mixed nickel–potassium hexacyanoferate, Co(II), statics, sorption, surface complexation, stability of hydroxo complexes