

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

© 2022 г. Е. В. Поляков*, Е. И. Денисов, И. В. Волков

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

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

Поступила в редакцию 03.02.2021, после доработки 19.03.2021, принята к публикации 25.03.2021

С использованием метода ограниченного объема с рециркуляцией сорбата исследована кинетика сорбции микроколичеств ионов Co(II) сорбентом Термоксид 35 в хлоридно-ацетатном растворе с постоянной ионной силой в отсутствие и в присутствии природных гуминовых кислот (ГК). Получены детальные данные о сорбции радионуклида ^{60}Co сорбентом в реальном масштабе времени в зависимости от скорости пропускания раствора через сорбент, pH, температуры и концентрации ГК. Наиболее статистически точно и адекватно полученные данные описывает смешанно-диффузационная модель кинетики сорбции Co(II), включающая сменяющие друг друга стадии пленочной и гелевой диффузии в макро-микропорах зерна сорбента. Коэффициенты скорости пленочной (β , м/с) и гелевой диффузии (D_g , $\text{м}^2/\text{с}$) не зависят от pH раствора, концентрации ГК. Среднее значение $D_g = (6.0 \pm 4.5) \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, энергия активации гелевой диффузии 20.7 ± 10.0 кДж/моль при pH 7.5. Найденные величины близки параметрам самодиффузии Co^{2+} в ультраразбавленных водных растворах. Сделан вывод о возможности эффективной сорбции Co(II) из природных водных растворов сорбентом Термоксид 35 в присутствии гуминовых кислот.

Ключевые слова: кобальт-60, сорбция, Термоксид 35, гуминовые кислоты

DOI: 10.31857/S0033831122020101, **EDN:** FOYKEU

Удаление радионуклидов кобальта из водных растворов составляет актуальную задачу перспективных технологий переработки жидких радиоактивных растворов АЭС. Демонтаж оборудования, строительных конструкций приводит к появлению дополнительных жидких радиоактивных отходов после реагентной дезактивации бетонов [1], причем сложность концентрирования радионуклидов из таких растворов связана с возможностью образования комплексов с этилендиаминетрауксусной кислотой [2]. Одним из известных подходов в дезактивации таких растворов считается извлечение радионуклидов ^{60}Co соосаждением с гидроксидом железа(III) при комнатной температуре [3]. Эффект очистки еще более возрастает при введении в очищаемый раствор смеси осадков цианоферратов железа-калия или никеля-калия, способствующих одновременному выделению из солевого раствора радионуклидов цезия за счет ситового эффекта и кобальта за счет гидролиза и координационной сополимеризации [4]. Для очистки от радионуклидов Co(II) водных сред с низким солесодержанием предложен композитный сорбент на основе имид-

ных смол, пригодный для эксплуатации в диапазоне температур 50–200°C [5].

Эффективность разрабатываемых технологий выделения радионуклидов кобальта во многом зависит от знания и учета физико-химических форм состояния ионов Co(II) в перерабатываемых растворах. В природных водных средах основную роль в регулировании химического состава форм переноса радионуклидов принадлежит гуминовым веществам, повсеместно присутствующим в природных водах и оказывающим сильное и даже определяющее влияние на реакционную способность микрэлементов и их радионуклидов, включая ионы Co(II) [6–8].

Благодаря своей химической стойкости, способности к регенерации особое место среди применяемых оксидных сорбентов занимают материалы на основе оксида циркония, в частности сорбенты марки Термоксид, созданные для выделения и связывания продуктов деления и активации в высокотемпературных режимах сорбции [9, 10]. Термоксид 35 (далее Т-35) представляет собой композит, основой

которого является пористая матрица гидратированного оксида циркония марки Т-3. Ее сорбционная активность вызвана наличием на поверхности гидратированного оксида химически связанных молекул воды, ол- и оксо-групп, их способностью к поверхностному комплексообразованию [11, 12]. Сорбент Т-35, по данным ИК спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр Vertex 80 (Bruker) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения, приставка MVP-Pro (Harrick)), спектроскопии КР (рамановский дисперсионный спектрометр InVia Reflex RENISHAW, $\lambda = 532$ нм, $P = 10$ мВт), растровой электронной микроскопии с локальным элементным анализом (микроскоп JEOL JED-2300) и рентгенофазового анализа [13], представляет собой фазовую смесь рентгеноаморфного оксида циркония с слабым проявлением уширенных линий тетрагональной решетки (~93–95 мас%) и кристаллической фазы цианоферрата состава $\text{K}_2\text{Ni}(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, пространственная группа $F-43m$ (~5–7 мас%). Частицы $\text{K}_2\text{Ni}(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ со средним размером 8.5 нм объединены в агрегаты размером 1–5 мкм и равномерно распределены по поровому пространству матрицы ZrO_2 [13], придавая композиту Т-35 высокую специфичность к радионуклидам цезия – $K_d > 10^4$ мл/г [14, 15]. Свойства матрицы ZrO_2 обеспечивают высокий K_d к ионам Co(II) [13], Eu(III) , U(IV,VI) , Np(IV,V) ($>10^2$ мл/г в области $\text{pH} > 6$) [12, 16, 17].

Поскольку радионуклиды Co(II) вносят существенный вклад в общую гамма-активность жидких радиоактивных отходов, важным представляется установить кинетические характеристики сорбции Co(II) на Т-35 как в растворах минеральных кислот, так и в присутствии гуминовых кислот (ГК). Кинетика сорбции ионов Cs(I) двухфазным сорбентом Т-35 протекает в смешанно-диффузационном режиме и включает относительно быструю стадию пленочной диффузии и более медленную стадию гелевой диффузии катионов в поровом пространстве зерна сорбента [14]. Не исключено повторение подобного механизма и в случае сорбции микроколичеств ионов Co(II) . Склонность к гидролизу ионов Co(II) и наличие высокой удельной поверхности у сорбента Т-35 делает возможным сочетание диффузионных и химических стадий во внешне- или внутрикинетическом режиме сорбционного массопереноса [20, 21]. Так, при сорбции Mo(VI) сорбентом Термоксид Т-5 (гелированный гидроксид титана) скорость межфазного взаимодействия на начальном этапе (до 10 мин) лимитируется пленочной диффузией, после чего сорбция переходит во внешнекинетиче-

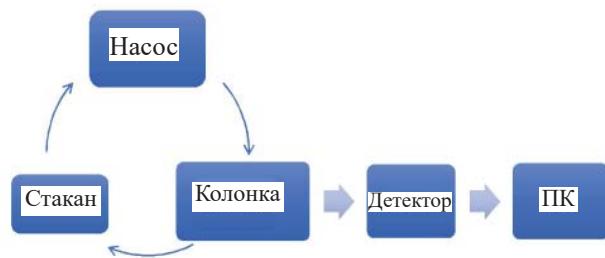


Рис. 1. Блок-схема автоматизированной установки для непрерывного измерения скорости накопления гамма-излучающего радионуклида в твердой фазе в режиме ограниченного объема исследуемого раствора циркуляционным методом. Стрелками показано направление циркуляции раствора ^{60}Co .

ский режим, скорость которого зависит от быстроты превращения несорбируемых форм состояния Mo(VI) в сорбируемые гидроксоформы. Все стадии сорбции соответствуют реакции первого порядка по ионам Mo(VI) . Заключительный по времени этап сорбции (интервал от 40 мин до 2–3 ч) протекает с наименьшей скоростью, наиболее вероятно в режиме диффузионного торможения ионов Mo(VI) в порах гидроксида титана [18, 19].

Целью работы являлась детализация механизма сорбции микроколичеств ионов Co(II) сорбентом Т-35 путем установления параметров кинетики массопереноса Co(II) в сорбент и оценки влияния на эти параметры гуминовых кислот (ГК) [13]. Для детализации изменения концентрации ионов кобальта Co(II) в сорбенте со временем контакта фаз и достижения максимального подобия условий статики и динамики сорбции использовали циркуляционный вариант метода ограниченного объема и радиоактивный отметчик $^{60}\text{Co(II)}$ [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические исследования сорбции ионов Co(II) сорбентом Т-35 выполняли методом ограниченного объема в условиях, подробно изложенных ранее [13]. Основные отличия техники исследования кинетики заключались в организации непрерывного измерения концентрации исследуемого радионуклида в сорбенте в замкнутой проточной системе [23] в процессе накопления $^{60}\text{Co(II)}$ [6, 24]. Для этого использовали автоматизированную установку, позволявшую контролировать скорость накопления кобальта по радионуклиду ^{60}Co непосредственно в сорбенте в течение всего эксперимента. Схема установки представлена на рис. 1.

Исследуемый раствор термостатировали в реакторе идеального смешения, представлявшем собой стакан из стекла с двойными стенками, подключенный к термостату. Сорбент располагался в проточной колонке из стекла внутренним диаметром 4 мм, на вход которой поступал исследуемый раствор из термостатированного стакана через силиконовую (7/13 мм) трубку. Выходящий раствор опять возвращался в стакан. Перистальтический насос Cole Parmer Masterflex L/S допускал регулировку скорости потока через колонку в пределах 5–50 мл/мин, или 40–240 мл/(см²·мин), с погрешностью 0.1 мл/мин. Значения pH исследуемого раствора задавали ацетатным буферным раствором NaAc–HAc с общей концентрацией 0.28 моль/л и погрешностью задания pH ~0.1 ед. вследствие буферной емкости сорбента. Концентрация фонового электролита NaCl в исследуемом растворе 0.5 моль/л. Температуру в зоне колонки поддерживали тем же термостатом. Начальные условия сорбционного эксперимента: температура в колонке 20°C, скорость исследуемого раствора через колонку с загрузкой сорбента T-35 15 мл/мин, pH 7.0.

Накопление γ -активности радионуклида ^{60}Co в колонке с сорбентом во время эксперимента измеряли в полуавтоматическом режиме при циркуляционной подаче исследуемого раствора из реактора в колонку. Время измерения (Δt , с) устанавливали: $\Delta t = 25$ в интервале 0–500 с, $\Delta t = 50$ в интервале 500–1000 с и $\Delta t = 100$ в интервале 1000–8000 с. Начальную J_0 и конечную $J_{t=\infty}$ активности раствора после завершения кинетического эксперимента ($t = \infty$) измеряли на гамма-спектрометре МКС-АТ1315 фирмы «Атомтех» со сцинтилляционным детектором NaI(Tl) 62 × 62 мм в сосуде «Дента». Равновесные значения сорбции в каждом эксперименте $S(t = \infty)$ вычисляли по формуле (3) после измерения раствора в геометрии «Дента» через неделю контакта раствора с сорбентом. Все измерения проводили на одной и той-же гамма-спектрометрической установке в идентичной геометрии.

Величину сорбции (S) кобальта в сорбционной системе по результатам измерения скорости счета ^{60}Co в колонке с сорбентом в спектрометрическом режиме вычисляли на основе измерения интегральной скорости счета от колонки $I(t)$ на момент времени эксперимента t за время измерения Δt :

$$I(t) = (N_i - N_\phi)/\Delta t \quad (1)$$

где N_i – значение числа импульсов в области фото-пика радионуклида ^{60}Co в диапазоне энергии гамма-квантов 1150–1500 кэВ на момент измере-

ния; N_ϕ – фоновое значение числа импульсов в том же спектральном диапазоне, установленное по результатам независимых измерений.

Переход от измеряемых величин $I(t)$ к текущим значениям сорбции $S(t)$ производили с помощью вспомогательной переменной $G(t)$, представляющей собой функцию от времени относительной измеряемой активности ^{60}Co в сорбенте

$$G(t) = I(t)/I(t)_{\max} \quad (2)$$

где индекс \max характеризует максимальную зафиксированную скорость счета от радионуклида, измеренную в колонке с сорбентом по окончании кинетического эксперимента (далее – режим измерения в геометрии «сорбент в колонке»). Согласно уравнению баланса активность ^{60}Co в исследуемой закрытой системе, степень сорбции $S(t)$ в произвольный момент времени эксперимента t по результатам измерения исследуемого раствора в сосуде «Дента» (далее – режим измерения «по раствору») определяли из выражения (3)

$$S(t) = (1 - \frac{J_t}{J_0}), \quad (3)$$

в котором J_0 и J_t – начальная гамма-активность ^{60}Co и активность, измеренные в режиме «по раствору» методом гамма-спектрометрии на момент времени t , имп/с. Одновременно с этим измерение активности сорбента в геометрии «сорбент в колонке» применительно к (3) дает следующие соотношения:

$$S(t) = (\frac{\varphi(J_0 - J_t)}{\varphi J_0}) = \frac{I(t)}{\varphi J_0} = G(t) Sp = \frac{I(t)}{I_0},$$

$$Sp = \frac{(J_0 - J_{\min})}{J_0} = \frac{\varphi(I_0 - I_{\min})}{\varphi J_0} = \frac{I(t)_{\max}}{I_0}, \quad (4)$$

где I_0 – исходная (неизвестная) скорость счета исследуемого раствора, измеренная в геометрии «сорбент в колонке», имп/с; $I(t)_{\max}$ – максимальное значение скорости счета, измеренное в геометрии «сорбент в колонке» (последняя точка эксперимента), имп/с; Sp – степень сорбции, измеренная «по раствору» на момент окончания эксперимента, когда активность раствора минимальна ($J_t = J_{\min}$); J_t – скорость счета при измерении «по раствору» на момент времени t , имп/с, φ – интегральный коэффициент пересчета скорости счета при переходе от геометрии измерения «по раствору» (J_t) к геометрии измерения «сорбент в колонке» $I(t)$. Соотношение (4) позволяет находить текущее значения сорбции $S(t)$ в геометрии «по раствору» путем измерения активности ^{60}Co в геометрии «сорбент в колонке». Для этого использовали вместо неопределенной ве-

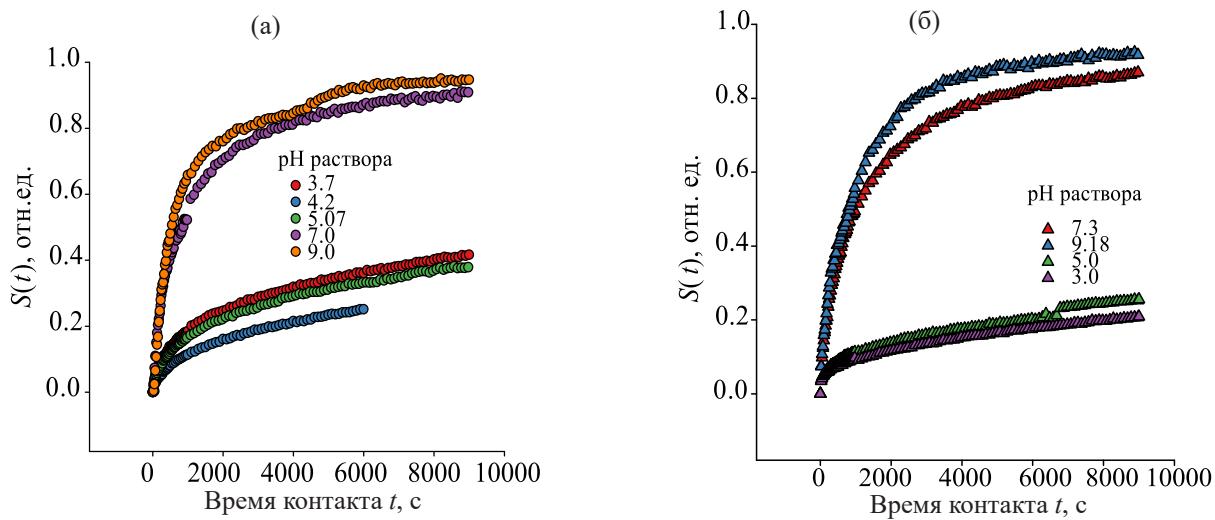


Рис. 2. Пример кинетики сорбции ^{60}Co композитом Т-35 в растворе $\text{NaCl}-\text{NaAc}$ (а) и $\text{NaCl}-\text{NaAc}-\text{ГК}$ (б) в зависимости от pH раствора сорбата. Цифры у точек – значения pH. $V = 15\text{мл}/\text{мин}, 20^\circ\text{C}$.

личины I_0 ее значение из данных по сорбции, измеренных в геометрии «по раствору», например, на момент окончания кинетического эксперимента, S_p . На рис. 2 приведен пример кинетики сорбции $\text{Co}(\text{II})$ сорбентом Т-35 согласно уравнениям (3)–(5) при различных равновесных pH исследуемого раствора.

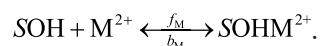
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесная сорбция ионных и молекулярных частиц $\text{Co}(\text{II})$ сорбентом Т-35 определяется их химическим взаимодействием с поверхностными сорбционными центрами гидратированного оксида циркония по механизму поверхностного комплексообразования [12, 13, 25, 26]. Стадиями, лимитирующими сорбционный процесс, в общем случае могут быть (I) внешняя химическая кинетика перестройки равновесного состава комплексов $\text{Co}(\text{II})$ в процессе их взаимодействия с поверхностными ол- и оксо-группами матрицы – оксида циркония, (II) диффузионные торможения в пленке жидкости на поверхности гранулы сорбента (пленочная диффузия), (III) диффузия во внутриворовом пространстве ионита (гелевая диффузия), (IV) объемная диффузия в фазе оксида циркония [22]. Согласно химическому составу раствора, в области pH 2–10 частицы $\text{Co}(\text{II})$ представлены в растворе аква-ионами Co^{2+} и гидроксокомплексами $\text{Co}(\text{OH})^+$, $\text{Co}(\text{OH})_2^0$, $\text{Co}(\text{OH})_3^-$, а также частицами состава CoAc^+ , CoCl^+ [13, 27, 28]. Химические реакции между этими частицами в объеме раствора могут контролироваться относительно медленными реакциями замещения молекул воды во внутренней сфере комплексов и

реакциями гидролиза, скорость которых для d -калионов имеет порядок $\sim 10^{-4}\text{--}10^{-10}\text{ с}^{-1}$, сравнимый с константами скорости диффузионных процессов в гетерогенных растворах электролитов [29]. Поверхностное комплексообразование перечисленных ионных комплексов рассматривают как поверхностный кинетический процесс, протекающий по механизму обратимой реакции первого или второго порядка относительно ионов сорбата. Существенное влияние на скорость сорбции способны оказывать также константы скорости прямой (f) и обратной (b) реакций диссоциации поверхностных молекул H_2O и OH [20]



а также константы прямой и обратной реакций поверхностного комплексообразования с катионом M^{2+} , например



Например, сорбция Co^{2+} на поверхности TiO_2 , по данным работ [20, 21], характеризуется порядком констант скорости $f_H \sim 10^5 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$, $b_H \sim 10^1 \text{ с}^{-1}$, $f_{\text{Co}} \sim 10^1 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$, $b_{\text{Co}} \sim 10^4 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$. Очевидно, это быстро протекающие реакции, и они не могут являться скорость-определяющими в сравнении с реакциями обмена координированной воды и гидролиза катионов сорбата во внешнем растворе.

Вид полученных кинетических кривых сорбции с использование безразмерного параметра степени превращения $F = S(t)/S(t = \infty)$ показывает, что на начальном этапе ($F \leq 0.35$) соблюдается пропорциональность $\ln(1 - F) \sim t$ и аппроксимирующая прямая

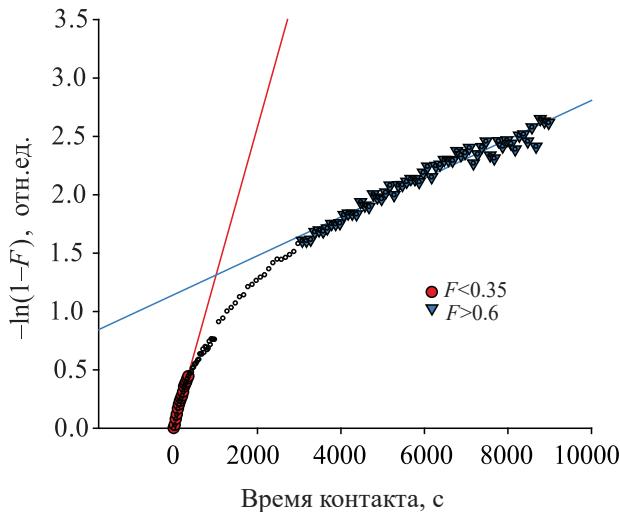


Рис. 3. Пример описания кинетики сорбции ^{60}Co композитом Т-35 приближенными уравнениями диффузионной кинетики: пленочная диффузия ($F < 0.35$), гелевая диффузия ($F > 0.60$). Раствор $\text{NaCl}-\text{NaAc}$, pH 7.0–7.3, $V = 15$ мл/мин, 20°C . Линии на рисунке – регрессионные уравнения $-\ln(1-F) = a + bt$ для случая пленочной и гелевой диффузии

выходит из начала координат. Это характерно как для внешнекинетического режима сорбции, так и для внешнедиффузионного массопереноса. На завершающем этапе сорбции, когда $F > 0.6$, линейный характер зависимости $\ln(1-F) \sim t$ рассматривают как признак внутридиффузионного торможения [22] (рис. 3). Таким образом, полученные кинетические кривые имеют признаки смешанно-диффузионного режима перенос сорбата с выравниванием концентрации сорбируемых ионов на границе зерна сорбента на начальном этапе и более медленного внутридиффузионного переноса ионов в порах или межзеренном пространстве сорбента на заключительных этапах сорбции [22]. В этом наблюдаемая кинетика массопереноса $\text{Co}(\text{II})$ в сорбенте Т-35 подобна поведению ионов $\text{Cs}(\text{I})$ [14, 15].

Для описания зависимостей $F-t$ в случае смешанной пленочной-гелевой диффузионной кинетики в приближении постоянства концентрации сорбата на поверхности зерна сорбента мы использовали уравнение [22, 30] вида:

$$\begin{aligned} F &= 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 Fo), \\ Fo &= \frac{D_g t}{R^2}, \quad Bi = \frac{\beta R}{D_g}, \quad \beta = \frac{D}{Kd\delta} \\ B_n &= 6Bi^2 / (\mu_n^2 + Bi^2 - Bi) \end{aligned} \quad (5)$$

в котором μ_n – корни характеристического уравнения

$$\mu \cdot \operatorname{ctg}(\mu) = 1 - Bi,$$

Bi – критерий Био, Fo – критерий гомохромности Фурье, D_g – коэффициент гелевой диффузии ионов, $\text{m}^2/\text{с}$, β ($\text{м}/\text{с}$) – коэффициент пленочной диффузии (массопереноса ионов в слое электролита (δ) вокруг гранулы сорбента), связанный с коэффициентом диффузии ионов в растворе электролита D и коэффициентом распределения $\text{Co}(\text{II})$, K_d ($\text{г}/\text{л}$), по уравнению (5), R – средний радиус зерна сорбента. Аналогичный по форме вид имеет уравнение смешанно-диффузионной кинетики сорбции из ограниченного объема [31]. Авторами выбрана модель смешанно-диффузионной кинетики, одним из условий точного решения диффузионного уравнения в которой является требование постоянства концентрации кобальта в объеме жидкой фазы. В использованной экспериментальной схеме это условие строго не выполняется. Вместе с тем, смешанно-диффузионная модель сорбции в шар предполагает, что для оценки коэффициента диффузии при сорбции из ограниченного объема используют участок кинетической кривой, в котором при больших временах сорбции соблюдается зависимость вида [22]

$$F \approx 1 - \exp(-\mu_1^2 Fo), \quad Fo = \frac{D_g t}{R^2}.$$

Относительная погрешность определения D_g , вызванная изменением концентрации кобальта в растворе сорбата в условиях эксперимента, $\varepsilon(D_g)$, на конечной стадии сорбции (>4000 мин) связана с относительной погрешностью приближения о постоянной концентрации сорбата в растворе, а значит и постоянства степени завершенности процесса F , $\varepsilon(F)$. Выражение для накопления погрешности результатов косвенных измерений в этом случае имеет вид

$$\varepsilon(\ln(F)) \approx \varepsilon(\ln(S)) \approx \frac{1}{\ln(S)} \varepsilon(S) \approx \varepsilon(D_g).$$

Здесь \bar{S} – среднее значение сорбции в диапазоне $t = 4000$ – 9000 мин, рис. 2. Оценка дает интервал относительной погрешности $\varepsilon(D_g)$ при использовании приближенного уравнения (5) ~ 0.1 – 0.7 для области pH 3–9.

С учетом этого искомые оценки параметров (D_g , β) находили по следующему алгоритму приближенного решения (5) для случая диффузии в шар [22, 30]. Методом регрессионного анализа вычисляли коэффициенты $B_{1,2}$ и $\mu_{1,2}$, используя приближение двух первых членов быстро сходящегося бесконечного ряда (5):

$$F \approx 1 - B_1 \exp(-(\mu_1 D_g / R^2)t) - B_2 \exp(-(\mu_2 D_g / R^2)t). \quad (6)$$

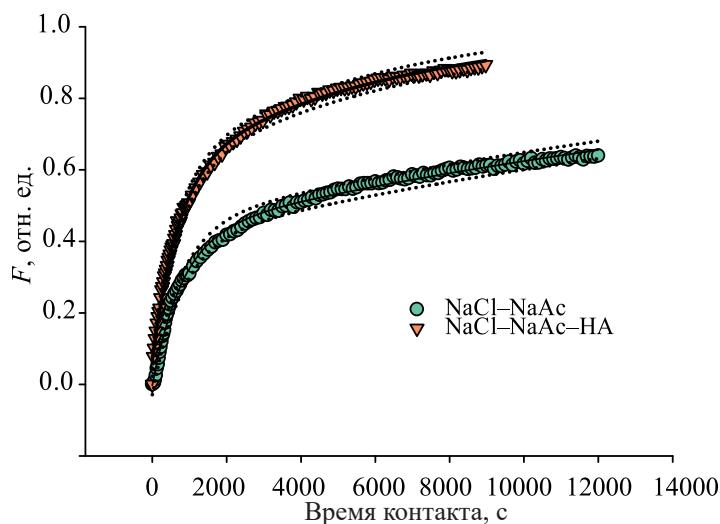


Рис. 4. Пример описания кинетики сорбции Co(II) сорбентом T-35 в растворе NaCl–NaAc и том же растворе в присутствии гуминовых кислот (НА, 10 мг/л). Линия – регрессия по уравнению (6), пунктирующая линия – границы 95%-ного доверительного интервала регрессии. pH 7.0–7.6, $V = 15$ мл/мин, 20°C.

Используя найденные коэффициенты под знаком экспоненты, вычисляли их отношение, μ_1/μ_2 , по ним из таблиц находили величину критерия Био Bi и соответствующее ему значение коэффициента μ_1 в уравнении (6) [30]. Затем вычисляли коэффициенты пленочной β и гелевой (D_g) диффузии по уравнению (5). Коэффициент распределения K_d находили из равновесных значений сорбции кинетических экспериментов по раствору [13], $S(t = \infty)$:

$$K_d = [S(t = \infty)/(1 - S(t = \infty))] [m], \quad (7)$$

где $[m]$ – отношение массы сорбента m к массе раствора v , г/г. Дисперсионный анализ коэффициентов регрессионной модели (5) показал, что увеличение числа слагаемых n до трех не приводит к значимому росту точности оцениваемых параметров критерия Bi . На рис. 4 приведен пример описания экспериментальной зависимости сорбции $^{60}\text{Co}(\text{II})$ T-35 от времени из исследуемых растворов без гумино-

вых кислот и при концентрации гуминовых кислот 10.0 мг/л.

Пунктиром на рис. 4 показаны границы доверительного интервала найденных уравнений регрессии $F-t$. Статистические показатели оценки кинетики сорбции Co(II) сорбентом T-35 в циркуляционном режиме ограниченного объема по модели смешанной диффузии (5), соответствующие условиям рис. 4, приведены в табл. 1. Видно, что уравнение (5) с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные зависимости в области $F < 0.4$ –0.8.

Вклад пленочной (β) и гелевой диффузии (D_g) в кинетику сорбции ионов Co(II) сорбентом T-35 по-разному зависит от времени контакта раствор–сорбент, как видно из зависимости этих коэффициентов от скорости потока исследуемого раствора через сорбент V (рис. 5).

С ростом скорости потока коэффициент пленочной диффузии увеличивается, что в рамках пленоч-

Таблица 1. Пример описания кинетики сорбции Co(II) сорбентом T-35 в режиме ограниченного объема по модели смешанной диффузии (5). Масса раствора $v = 100$ г, масса сорбента $m = 1.0$ г, $[m] = m/v = 0.01$ г/г, pH 7.0–7.3, скорость протекания раствора через колонку сорбента $V = 15$ мл/мин, температура 20°C^a

Параметр	Значение	Стандартная погрешность	t-Критерий Стьюдента	95%-ный интервал значений параметра
B_1	0.55	0.02	41	0.53–0.60
μ_1	1.7×10^{-3}	7×10^{-5}	24	0.001–0.002
B_2	0.40	0.02	28	0.37–0.45
μ_2	2.1×10^{-4}	8×10^{-6}	26	0.0001–0.0002

^a Коэффициент детерминации R^2 с учетом степеней свободы (115) 0.996, стандартная погрешность уравнения регрессии (5) 0.015, F-отношение 9700.

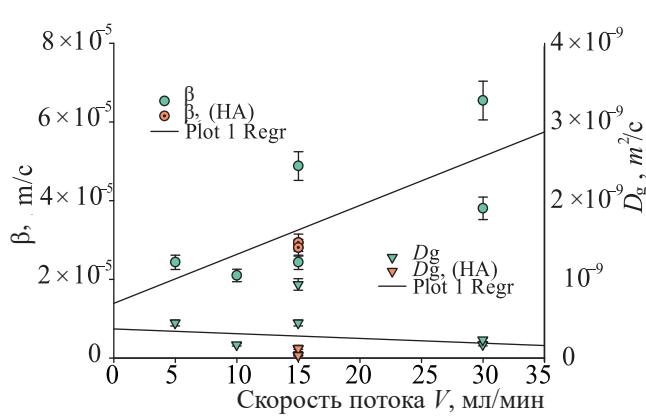


Рис. 5. Зависимость параметров приближенного уравнения (6) кинетики смешанной диффузии сорбции ^{60}Co сорбентом Т-35 от скорости потока через сорбент (V), pH 7.0–7.5, 20°C.

ной модели диффузии является следствием уменьшения толщины пограничного слоя электролита (δ) вокруг зерна сорбента. Величина коэффициента гелевой диффузии в тех же условиях практически не изменяется. Средние значения найденной величины $D_g = (6.0 \pm 4.5) \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ и измеренной по температурной зависимости $D_g - 1/T$ энергии активации гелевой диффузии $20.7 \pm 10.0 \text{ кДж/моль}$ для диапазона pH 3–5 близки к коэффициенту самодиффузии и энергии активации Co^{2+} в ультраразбавленных растворах ($6.5 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ и $19.7\text{--}20.8 \text{ кДж/моль}$ соответственно) [32–33], но превышают эти значения для двухзарядных катионов в сульфокатионитах [34] и карбоксильных катионитах [35]. Из данных по низкотемпературной сорбции азота сорбентом следует [13], что удельный объем и удельная площадь поверхности Т-35, относимая к микропорам размерами менее 25 \AA , составляет менее 30% от общей величины удельного объема пор и площади поверхности пор. Более 60% объема порового пространства относится к порам с размерами $25\text{--}462 \text{ \AA}$. Это, вместе с высоким значением D_g показывает, что электролит, находящийся в поровом пространстве, препятствует взаимодействию диффундирующих ионов со стенками пор фазовых составляющих сорбента Т-35 в отличие от условий диффузии $\text{Co}(\text{II})$ в порах сульфокатионитов. Различие в величине коэффициента гелевой диффузии D_g у сорбента Т-35 для ионов Cs(I) [15] и ионов Co(II) по данным настоящей работы связаны, по нашему мнению, с различием в механизмах сорбции этих ионов и в величинах K_d . Так, при pH 7.8, для которого получены экспериментальные данные в работе [15], $\lg K_d$ [мл/г] ионов цезия составляет 5.6, а та же

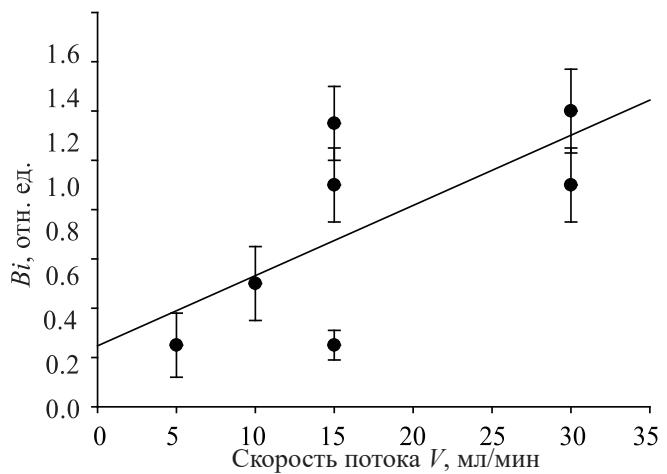


Рис. 6. Зависимость величины критерия Би (Bi) от скорости потока через сорбент (V), вычисленная по уравнению (5). pH 7.0–7.3, 20°C.

величина для ионов кобальта, по нашим данным, равна 4.0. Это вызвано тем, что при внешнедиффузионном переносе в поровом пространстве сорбента ионы Cs(I) взаимодействуют преимущественно с фазой цианоферрата никеля-калия [15], а ионно-молекулярные комплексы $\text{Co(II)} - \text{ZrO}_2$ [13]. Весьма высокий K_d у Т-35 для ионов цезия приводит к тому, что хотя скорость сорбции определяется диффузией в поровом растворе Т-35, наблюдаемый коэффициент диффузии Cs(I) здесь существенно ниже, чем в свободном электролите [15].

На рис. 5 приведены значения коэффициентов массопереноса β и D_g , полученные из данных по сорбции Co(II) в присутствии гуминовых кислот. Видно, что в пределах погрешности эти значения не отличаются от аналогичных коэффициентов массопереноса ионов кобальта. Такое возможно, когда гуматный комплекс Co(OH)A [13] является кинетически лабильным.

Величина критерия Bi характеризует конкурентный вклад пленочной и гелевой диффузии в смешанно-диффузионный массоперенос. Считается, что для области сорбции Генри при $Bi > 20$ преобладает внутренняя диффузия, при $Bi < 1$ массоперенос протекает в режиме пленочной диффузии, а в промежуточной области $1 < Bi < 5$ вклады от внешней и внутренней диффузии соизмеримы [22]. Как видно из рис. 5 и 6, увеличение скорости пропускания раствора сопровождается как ростом коэффициента пленочной диффузии β , так и увеличением критерия Bi . Это вызвано уменьшением толщины диффузионного пограничного слоя δ с ростом скорости раствора и вместе с численными значениями

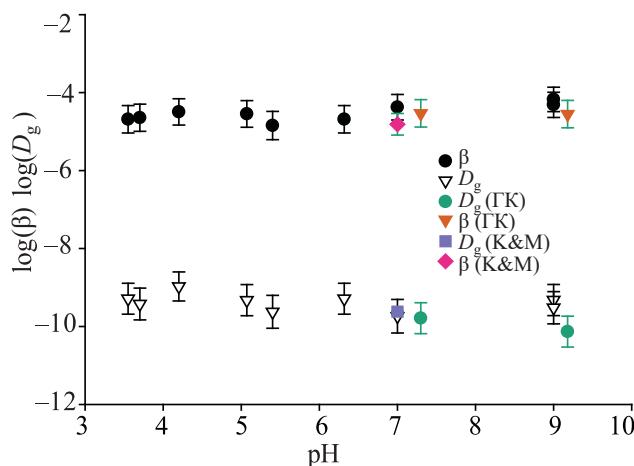


Рис. 7. Зависимость коэффициентов пленочной (β , м/с) и гелевой диффузии (D_g , $\text{м}^2/\text{с}$) от pH исследуемого раствора. $V = 15$ мл/мин, 20°C . K&M – результаты оценки по теории [36].

ми найденных параметров диффузии (D_g и β) подтверждает правильность отнесения наблюдаемого сорбционного процесса к смешанно-диффузионному механизму. На диффузионный характер сорбционного массопереноса Co(II) в исследованной системе указывает также отсутствие зависимости коэффициентов массопереноса β и D_g от pH, ожидаемое для кинетического режима сорбции (рис. 7). Условием реализации диффузионных механизмов является большая удельная поверхность и доля порового пространства сорбента T-35 с диаметром более 3 нм. Для независимой проверки изложенных выше выводов мы воспользовались теорией приближенного анализа кинетики смешанно-диффузионных сорбционных процессов [36, 37]. Пример результата расчетов β и D_g , выполненных по этой методике для pH 6 и скорости потока раствора через колонку с сорбентом T-35 $V = 15$ мл/мин, приведен на рис. 7. Видно, что найденные оценки коэффициентов пленочной и гелевой диффузии согласуются с полученными нами данными.

В целом совокупность данных по кинетике сорбции микроколичеств ионов Co(II) в хлоридно-acetетном растворе сорбентом T-35 показывает, что смешанно-диффузионная модель кинетики сорбции Co(II) описывает совокупность полученных данных наиболее адекватно с физико-химической и статистической точек зрения. По результатам оценки влияния скорости протекания раствора через сорбент, pH, концентрации ГК и температуры на сорбцию Co(II) гранулами сорбента можно заключить, что кинетика сорбции контролируется сочетанием пленочной диффузии на начальном этапе процесса

и гелевой диффузии ионов Co(II) в порах сорбента T-35 на заключительной наблюдаемой стадии сорбции. Коэффициент пленочной диффузии, как и толщина слоя пленки, зависит от скорости пропускания раствора через сорбент. Коэффициент гелевой диффузии характеризует массоперенос ионов в растворе электролита, находящемся в переходных порах сорбента. Установлено, что присутствие гуминовых кислот на уровне 10 мг/л статистически значимо не влияет на скорость смешанно-диффузионного переноса Co(II) в сорбент T-35. Полученные данные показывают, что композитный сорбент T-35 может применяться для эффективного извлечения ионов Co(II) из водных растворов в присутствии гуминовых кислот с точки зрения как K_d , так и скорости реализации сорбции в динамическом режиме.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по планам фундаментальных исследований ИХТТ УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев А.Н. Оценка возможности дезактивации бетона от ^{137}Cs и ^{60}Co реагентным выщелачиванием: Дис. ... к.х.н. М.: МосНПО Радон, 2011. С. 70.
2. Ремез В.П., Иошин А.А., Ташлыков О.Л., Щекlein С.Е. // Молодежный научный семинар «Реакторы на быстрых нейтронах и соответствующие топливные циклы». Екатеринбург: УрФУ, 2017. С. 46.
3. Локшин Э.П., Иваненко В.И., Корнейков Р.И. // Атом. энергия. 2011. Т. 110, № 5. С. 285.
4. Кульюхин С.А., Коновалова Р.А., Горбачева М.П., Румер И.А., Красавина Е.П., Мизина Л.В. Патент RU 2497213. 2013.
5. Муратов О.Э., Степанов И.К., Царева С.М. // Экология пром. производства. 2012. Т. 3. С. 30.
6. Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2003. 279 с.
7. Volkov I.V., Polyakov E.V. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 141.

<https://doi.org/10.1134/S1066362220020010>

8. Zong P., Guo Zh., He Ch., Zhao Y., Liu Sh., Wang H., Pan H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 293. P. 289.
9. Шарыгин Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2012. 304 с.
10. Производственно-научная фирма «Термоксид». <http://термоксид.рф/catalog/dezaktivaciya-tehnologicheskikh-vod-aes-i-drugih-predpriyatiii-atomnoi-otrasli/> (дата посещения 24 апреля 2020 г.).
11. Плетнев Р.Н., Золотухина Л.В., Губанов В.А. ЯМР в соединениях переменного состава. М.: Наука, 1983. 167 с.
12. Eibl M., Virtanen S., Pischel F., Bok F., Lönnrot S., Shawd S., Huittinen N. // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 487. P. 1316.
13. Поляков Е.В., Денисов Е.И., Волков И.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 6. С. 545–552.
14. Voronina A.V., Nogovitsyna E.V. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 1. P. 79.
15. Ноговиццина Е.В. Получение и свойства поверхностно-модифицированных сорбентов для извлечения цезия. Радиохимии и прикладной экологии: Дис. ... к.х.н. Екатеринбург: УрФУ, 2011. 169 с.
16. Коршунов И.А., Черноруков Н.Г., Прокофьева Т.В. // Радиохимия. 1976. Т.18, № 1. С. 5.
17. Головин Ю.И., Кузнецов Д.Г., Васюков В.М., Шукинов А.В., Коренков В.В., Григорьев И.П., Столяров А.А. // Вестн. ТГУ. 2013. Т. 18, № 6. С. 3150.
18. Yiacoumi S., Tien C. Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions: Models, Algorithms, and Applications. New York: Springer, 1995.
19. De Boodt M.F., Hayes M.H.B., McBride M.B. Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface/ Ed. G.H. Belt. Belgium: Springer, 1986.
20. Денисов Е.И., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 27.
21. Бетенеков Н.Д., Денисов Е.И. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 2. С. 540.
22. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
23. Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K.S.W., Maurin G., Rouquerol J., Llewellyn F.P. Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology; Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. Marseille, France: Elsevier, 2012, P. 106.
24. Поляков Е.В., Нистель И.Г. // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 5. С. 604.
25. Ali M.M.S., Sami M., El Sayed A.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 324. P. 189.
26. Печенюк С.И. // Вестн. ЮУрГУ. Сер.: Химия. 2013. Т. 5, № 2. С. 26.
27. Kotrly S., Sucha L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Chichester, England: Wiley, 1985. 252 p.
28. Migdisov A.A., Zizin D., Williamson-Jones A.E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. Vol. 75, N 14. P. 4065.
29. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. С. 149.
30. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967. 600 с.
31. Аксельруд Г.А. // ЖФХ. 1959. Т. 33, № 10. С. 2317.
32. Patil S.F., Rajurkar N.S., Borhade A.V. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1990. Vol. 140, N 1. P. 31.
33. Patil S.F., Patil P.R.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. Vol. 245, N 3. P. 645.
34. Grossbach R. Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Berlin: Akademie, 1957. S. 276–290.
35. Бобкова Л.А., Жаркова В.В., Козик В.В. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Химия. 2014. Т. 324, № 3. С. 74.
36. Кузьминых В.А., Мелешко В.П. // ЖФХ. 1980. Т. 54, № 8. С. 2063.
37. Кузьминых В.А. Смешаннодиффузионная кинетика ионного обмена: Автореф. дис. ... к.х.н. Воронеж: ВГУ, 1999. 24 с.