

Г.Н. Пшинко

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ КОБАЛЬТ

Исследовано влияние на сорбцию $Co(II)$ монтмориллонитом комплексообразователей: динатриевых солей этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) и нитрилотриуксусной кислот (НТА), фульвокислот (ФК). По величине влияния последних на процесс сорбции $Co(II)$ монтмориллонитом их можно расположить в ряд: ЭДТА > НТА > ФК.

При работе атомных электростанций (АЭС) образуется большое количество радиоактивных сточных вод, в активность которых основной вклад вносят изотопы ^{60}Co и ^{137}Cs [1]. Применение дезактивационных растворов, содержащих такие компоненты, как нитрилотриуксусная кислота (НТА), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), Na_2CO_3 и др. [2], для удаления радиоактивных загрязняющих веществ с различных поверхностей обуславливает попадание в сточные воды АЭС комплексообразующих лигандов, которые могут существенно влиять на эффективность сорбционной очистки вод от радионуклидов. При этом в качестве сорбентов применяют материалы на основе природного силикатного сырья [3].

Цель данной работы – изучение влияния реакций комплексообразования ЭДТА, НТА и др. с $Co(II)$ на процессы его сорбции одним из наиболее типичных слоистых силикатов – монтмориллонитом.

Методика эксперимента. Объектом исследования служили очищенные от примесей образцы природного монтмориллонита Черкасского месторождения (полная обменная емкость – 0,72 мг-экв/г, обменный комплекс представлен преимущественно катионами Ca^{2+} и, в значительно меньшей степени, Mg^{2+}). Для приготовления исходных растворов кобальта была использована соль $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Фульвокислоты (ФК) выделены из донных отложений Святошинских озер (г. Киев) по методике [4]. Содержание в них кислотно-основных групп, определенное методом потенциометрического титрования, составило 12,0 ммоль/г. Ионную силу растворов (0,01 и 0,1) устанавливали с помощью $NaClO_4$. Сорбцию ионов $Co(II)$ проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение 1 ч (объем водной фазы – 50 см³, навеска порошкообразного минерала – 0,200 г, концентрация кобальта в сорбционных экспериментах составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). После установления адсорбционного равновесия водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин). Затем атомно-

абсорбционным методом определяли в ней равновесную концентрацию Co(II). Величину сорбции (a_s) кобальта в зависимости от равновесного значения pH (pH_p), измеренного после установления адсорбционного равновесия, рассчитывали по формуле

$$a_s = (C_0 - C_p) \frac{V}{m},$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации кобальта, мкмоль/дм³; V – объём водной фазы, дм³; m – навеска минерала, г.

Результаты и их обсуждение. Для изучения влияния комплексообразующих агентов на процессы сорбции Co(II) монтмориллонитом было рассчитано относительное содержание различных форм Co(II) в растворе в зависимости от pH среды с использованием известных значений констант устойчивости комплексных соединений Co(II) (табл. 1). Результаты расчётов для наиболее характерных значений концентраций комплексообразователей приведены на рис. 1.

Таблица 1. Константы образования растворимых комплексов кобальта при $I = 0$ и 25°C

Лиганд	Реакция	lgK
ОН ⁻	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CoOH}^+ + \text{H}^+$	- 9,60 [5, 6]
	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-18,80 [5, 6]
	$\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-31,50 [5, 6]
CO_3^{2-}	$\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CoCO}_3$	4,91[6,7]
	$\text{Co}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CoHCO}_3^+$	3,0 [6, 7]
НТА (L^{3-})	$\text{Co}^{2+} + \text{L}^{3-} = \text{CoL}^-$	11,31 [8]
	$\text{Co}^{2+} + 2\text{L}^{3-} = \text{CoL}_2^{4-}$	15,0 [8]
	$\text{Co}^{2+} + \text{L}^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{CoOHL}^{2-} + \text{H}^+$	0,42 [8]
ЕДТА (L^{4-})	$\text{Co}^{2+} + \text{L}^{4-} = \text{CoL}^{2-}$	18,1 [5]
	$\text{Co}^{2+} + \text{H}^+ + \text{L}^{4-} = \text{CoHL}^-$	21,5 [5]
ФК (L^- соответствует 1 г-экв групп)	$\text{Co}^{2+} + \text{L} = \text{CoL}$	4,7*

* Взято среднее значение из работ [6, 7, 9, 10].

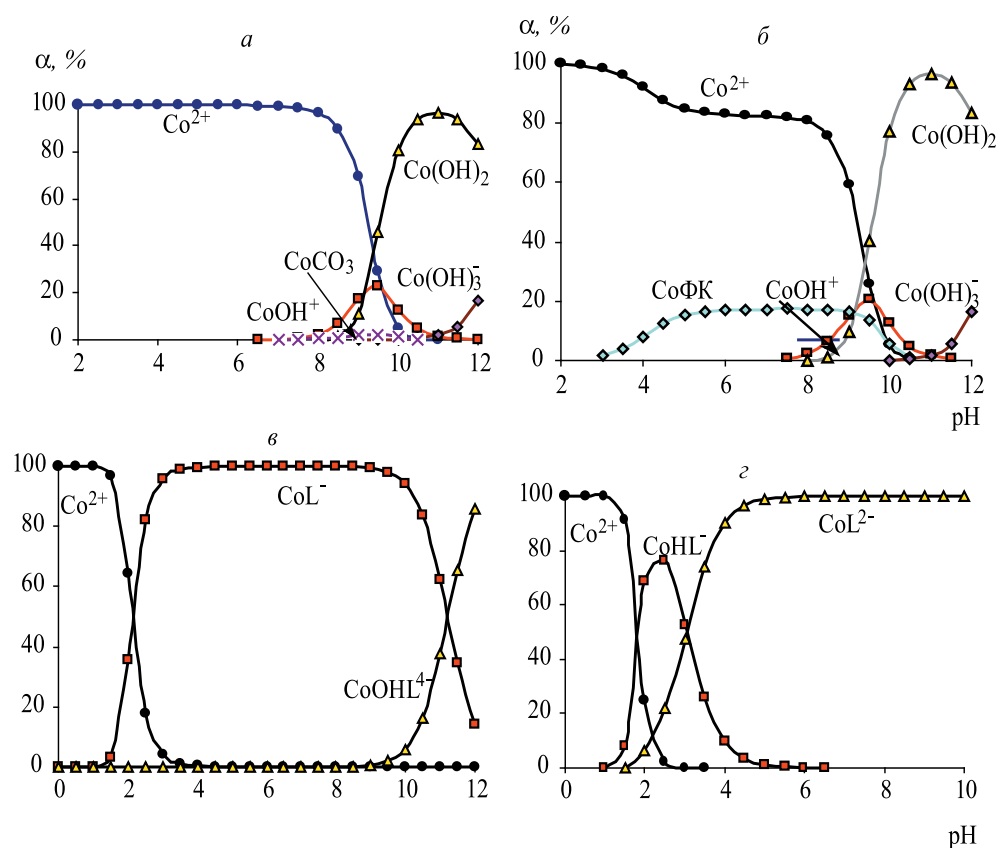


Рис. 1. Распределение форм Co(II) в водных растворах, содержащих различные комплексообразователи: без комплексообразователей (а); 100 мг/дм^3 ФК (б); $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ НТА (в); $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ЭДТА (з)

Формы нахождения Co(II) в растворе. Из рис.1, а видно, что гидролиз кобальта начинается при $\text{pH} > 8$ с образованием гидроксиформ CoOH^+ , Co(OH)_2 и Co(OH)_3^- . Присутствие углекислоты в растворе при контакте с воздухом практически не влияет на распределение форм Co(II) в отличие от U(VI) [11]. Для кобальта комплексообразование с ФК малохарактерно (табл.1), поэтому даже относительно большое содержание ФК в растворе не сильно влияет на распределение форм кобальта (рис.1, б). Комплексы Co(II) – ФК образуются в более широком (в сравнении с U(VI) [11]) диапазоне pH ($3 < \text{pH} < 10$), при этом они не являются доминирующими. Присутствие НТА в растворе в мольном соотношении к Co(II) 5:1 (рис.1, в) подавляет гидролиз Co(II) за счёт образования его комплексов с НТА – CoL^- ($2 < \text{pH} < 11$) и CoOHL^- ($\text{pH} > 11$). То же самое наблюдается и в присутствии ЭДТА (рис.1, з), где образуются комплексы CoHL^- ($1 < \text{pH} < 5$) и CoL^{2-} ($\text{pH} > 2$).

Для ионов Co(II) (с использованием радиоактивной метки ^{60}Co для радиометрического определения) описаны ионообменные равновесия и термодинамика ионного обмена на черкасском монтмориллоните [12]. В этой работе представлены данные о сорбции ионов Co(II) на таком же минерале, но при более низких его концентрациях в растворе.

Сорбция Co(II) на монтмориллоните. Как видно из рис.2, а, кривые 1, 2, сорбция кобальта сильно зависит от рН, что обусловлено вкладом функциональных групп боковых граней в емкость катионного обмена: в интервале рН, например $3,9 \div 5,8$, при снижении рН на единицу уменьшение емкости катионного обмена монтмориллонита достигает $\approx 0,05$ мг-экв/г [13].

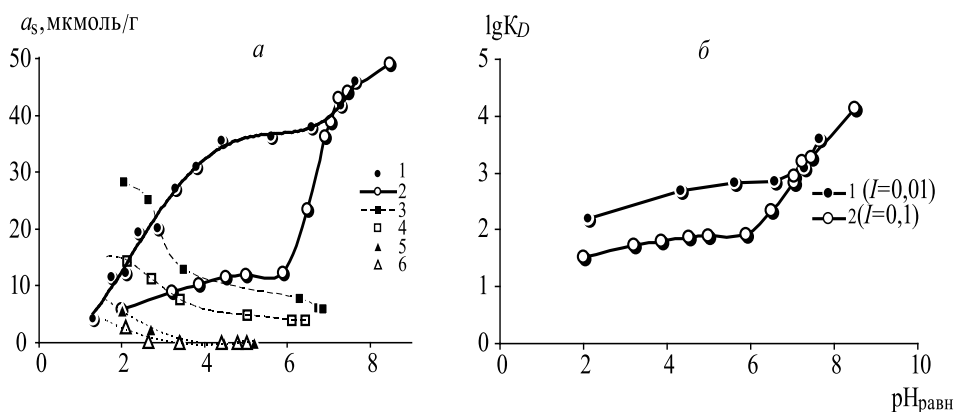


Рис. 2. Зависимость величин сорбции (а) и коэффициентов распределения Co(II) (б) на монтмориллоните от рН и ионной силы в присутствии комплексообразователей: без комплексообразователей (1,2); $5 \cdot 10^{-4}$ М НТА (3, 4); $5 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА (5, 6). $I_{\text{NaClO}_4} = 0,01$ (1, 3, 5) и $0,1$ (2, 4, 6)

Кроме того, величина сорбции определяется не только степенью диссоциации локализованных на боковых гранях функциональных групп, но и состоянием кобальта в растворе. В интервале рН 2 – 4 наблюдается увеличение сорбции, что обусловлено постепенным замещением обменных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) ионами Co^{2+} ; при дальнейшем повышении рН в интервале $4 \div 6$ величина сорбции почти не изменяется. Плато на кривой сорбции отвечает практически полному заполнению базальной поверхности минерала ионами Co^{2+} (доля обменной емкости минерала, обусловленная изоморфными замещениями в структуре, не зависящая от рН). При $\text{pH} > 6$ сорбция Co(II) происходит на функциональных амфотерных группах боковой поверхности монтмориллонита, что хорошо видно на рис. 2, а, кривая 2, где сорбцию проводили при более высокой ионной

силе. Повышение величин сорбции ионов кобальта при таких значениях pH и невысоких его концентрациях в растворе обусловлено, по-видимому, избирательностью сорбции с участием более кислотных мостиковых Mg–Si–ОН*-групп по сравнению с Si–ОН-группами, связанными с алюминиевыми октаэдрами [13]. При pH > 8 сорбция проходит за счёт осаждения гидроксидных коллоидов Co(OH)₂ на поверхности минерала. Данные рис.2, кривые 1, 2 свидетельствуют, что ионная сила влияет на величину сорбции ионов Co (II). Особенно заметно это выражено как на обменных центрах, обусловленных изоморфизмом в структуре (2 < pH < 6), так и на обменных центрах боковых граней (pH ≈ 6÷7,5) по электростатическому механизму: с повышением ионной силы раствора величина сорбции кобальта снижается за счёт сжатия двойного электрического слоя частиц монтмориллонита, и, как следствие, уменьшения величины заряда этих частиц. Для наглядности на рис. 2, б приведены значения коэффициентов распределения сорбции ионов Co(II) при разных значениях pH, что позволило оценить вклад в величину сорбции различных сорбционных центров.

Была получена изотерма сорбции Co(II) на монтмориллоните и проведена её обработка в соответствии с эмпирическими уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра. Коэффициенты этих уравнений приведены в табл.2. Уравнение Фрейндлиха удовлетворительно описывает экспериментальные данные только в начальной области изотермы, т. е. при средних степенях заполнения адсорбционного слоя, в то время как уравнение Ленгмюра – во всей области исследованных концентраций Co(II).

Таблица 2. Коэффициенты эмпирических уравнений сорбции Co(II) на монтмориллоните

По Фрейндлиху			По Ленгмюру		
$a_s = b \cdot C_p^{1/n}$			$a_s = \frac{k \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$		
<i>b</i>	<i>n</i>	<i>R</i> *	<i>k</i>	<i>a</i> _∞ , мкмоль/г	<i>R</i> *
2,12	1,43	0,9995	0,0083	113	0,9626

**R* – корреляционный коэффициент.

Влияние ФК на сорбцию Со(II) монтмориллонитом. Зависимость величины сорбции Со(II) на природном монтмориллоните от концентрации природных органических веществ – фульвокислот в растворе показана на рис.3, кривая 1. Как видно, растворимые ФК несущественно влияют на сорбцию Со(II) монтмориллонитом даже в очень больших концентрациях.

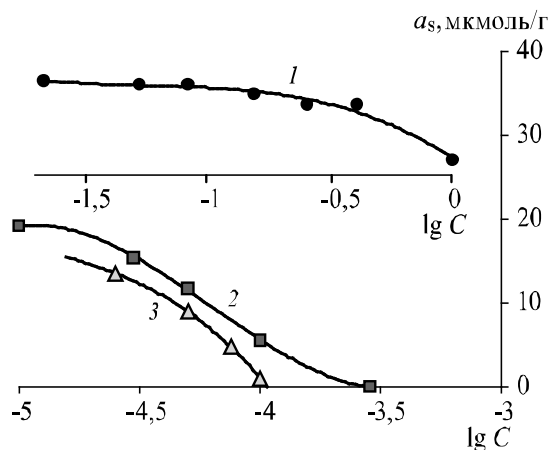


Рис. 3. Зависимость сорбции Со(II) на монтмориллоните от концентрации комплексообразователей: ФК (молярная концентрация ФК рассчитана по числу функциональных групп) (1); НТА (2); ЭДТА (3)

Влияние НТА на сорбцию Со(II) монтмориллонитом. Как видно из рис.2, кривые 3, 4, присутствие в растворе НТА в мольном соотношении 5:1 существенно влияет на сорбцию кобальта на монтмориллоните. Так, в кислой области рН (≈ 2) значения величины сорбции в присутствии НТА в 2 – 2,5 раза выше, чем при сорбции кобальта из чистого раствора. Здесь, по всей видимости, кроме сорбции ионов кобальта на базальной поверхности минерала, происходит сорбция комплекса CoL^- (рис.1, в) по электростатическому механизму на алюмоиольных группах боковой поверхности с образованием внешнесферного тройного комплекса, координированного через молекулу лиганда: $\equiv\text{AlOH}_2^+ + \text{CoL}^- = \equiv\text{AlOH}_2^+ - \text{LCo}^-$. Подтверждением образования внешнесферного (а не внутрисферного) комплекса является зависимость величины сорбции от ионной силы раствора (рис. 2, кривые 3, 4). При повышении рН от боковых групп отщепляется протон, и сорбция по такому механизму становится невозможной, что приводит к уменьшению величины сорбции кобальта. Проведенные исследования показали, что полное подавление сорбции Со(II) растворами НТА в нейтральной области рН на

блюдается при трехкратном избытке НТА по отношению к кобальту (рис. 3, кривая 2).

Влияние ЭДТА на сорбцию Co(II) монтмориллонитом. Вид зависимости сорбции кобальта в присутствии ЭДТА (рис. 2, кривые 5, 6) схож с таковым в присутствии НТА, однако вследствие более высокой устойчивости комплексов Co – ЭДТА подавление сорбции выражается сильнее, чем в случае с НТА. Образование тройных комплексов, координированных через молекулу лиганда, практически не наблюдается, и полное подавление сорбции кобальта на минерале происходит уже при эквимольном соотношении Co : ЭДТА (рис. 3, кривая 3).

Выводы. Таким образом, на основании полученных сведений установлено, что на эффективность сорбционной очистки сточных вод, содержащих кобальт, существенное влияние оказывают не только значения pH и ионной силы, а также природа присутствующих в растворе комплексобразующих реагентов и их концентрация. Степень влияния этих реагентов снижается в ряду: ЭДТА > НТА > ФК. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке и оптимизации очистки водных сред с использованием сорбционных материалов на основе алюмосиликатного сырья.

Резюме. Досліджено вплив комплексоутворювачів: динатрієвих солей етилендіамінтетраоцтової (ЕДТА) та нітрилотріоцтової кислоти (НТА), фульвокислот (ФК) на сорбцію Co(II) монтмориллонітом. За величиною впливу на процес сорбції Co(II) монтмориллонітом досліджені комплексоутворювачі можна розташувати в ряд: ЕДТА > НТА > ФК.

G.N. Pshinko

EFFECT OF COMPLEXING AGENTS ON THE SORPTION PURIFICATION PROCESSES OF COBALTCONTAINING WATERS

Summary

Effect of complexing agents: ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and nitrilotriacetic acid (NTA), disodium salts, fulvic acids (FA) on the cobalt(II) sorption by montmorillonite was investigated. It is possible to arrange complexing agents investigated according to magnitude of their effect on the cobalt(II) sorption by montmorillonite: EDTA > NTA > FA.

1. *Состояние радиационной безопасности и радиационной защиты на АЭС ГП НАЭК "Энергоатом" в 2006 г.* – Киев: Мин-во топлива и энергетики Украины, 2006. – 83 с.
2. *Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И.* Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
3. *Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г.* Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.
4. *Maggi L., Badli M., Profumo A. et al.* // Ann. Chim. – 1987. – 77, N 5/6. – P. 591 – 600.
5. *Инциеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии / Пер. с англ. О. М. Петрухина и Б. Я. Спивакова. – М.: Мир, 1979. – 329 с.
6. *Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1981. – 45, N 6. – P. 855 – 881.
7. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.
8. *Girvin D.C., Gassman P.L., Bolton H. Jr.* // Clays and Clay Minerals. – 1996. – 44, N 6. – P. 757 – 768.
9. *Du J.Z., Li W.J., Zhang H.Q. et al.* // J. of Radioanal. and Nuclear Chem. – 1999. – 241, N 3. – P. 651 – 654.
10. *Kirk D.N., Choppin G.R.* // Radiochim. Acta. – 2000. – 88. – P. 583 – 586.
11. *Корнилович Б.Ю., Пишико Г.Н., Боголепов А.А.* // Радиохимия. – 2006. – 48, № 6. – С. 525 – 528.
12. *Овчаренко Ф.Д., Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И.* // Укр.хим.журн. – 1975. – 41, №1. – С. 5 – 10.
13. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наук.думка, 1988. – 248 с.

Ин-т коллоид.химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 04.03.2008