

На правах рукописи



Волков Илья Владимирович

**РЕАКЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ
КАК ОСНОВА СОРБЦИОННОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ И ОЧИСТКИ
ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии наук» (ИХТТ УрО РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук, старший научный сотрудник
Поляков Евгений Валентинович

Официальные оппоненты: **Авдин Вячеслав Викторович**, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), заведующий кафедрой экологии и природопользования, декан химического факультета

Воронина Анна Владимировна, кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующая кафедрой радиохимии и прикладной экологии

Ведущая организация: Озерский технологический институт – филиал ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (ОТИ НИЯУ МИФИ)

Защита состоится «5» декабря 2016 года в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе ФГБУН ИХТТ УрО РАН по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН:

<http://www.ihim.uran.ru>

Автореферат разослан » 2016 года



Учёный секретарь

Диссертационного совета, к.х.н.

Т.В. Дьячкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Удаление радионуклидов и токсичных химических веществ с загрязненной поверхности и из объема твердых и жидких радиоактивных отходов остаётся одной из важных задач прикладной радиохимии и радиэкологии. Без создания надёжных и доступных как производству, так и отдельному потребителю средств дезактивации невозможно устойчивое развитие национальной атомной энергетики, смежных отраслей промышленности, всего общества. Среди гидрохимических методов дезактивации центральной проблемой является совмещение 1) высокой комплексообразующей способности реагентов, способных десорбировать целевые элементы с поверхности и из объема загрязненного материала при наименьшем ущербе такому материалу и окружающей среде, и 2) сорбционных методов связывания и выведения из десорбирующего раствора радиоактивных продуктов десорбции. Решение этой проблемы на принципах «зелёной химии» в состоянии обеспечить высокую эффективность будущим технологиям обращения с низко- и среднеактивными радиоактивными отходами путём применения простых и безопасными средств дезактивации поверхностей производственного оборудования, зданий и сооружений, дорожных покрытий. Такие методы дезактивации должны дать адекватный технологический ответ на угрозы возникновения аварийных ситуаций на ядерных объектах, террористические акции с применением «грязной бомбы», угрозы национального масштаба. В настоящее время применяют средства и технику дезактивации, в основном, рассчитанные на производственные условия. Они включают традиционные механические (струя газов, воздуха, воды и водных растворов реагентов под высоким давлением), коллоидно-химические (растворы поверхностно-активных веществ), химические реагенты (синтетические комплексоны типа ЭДТА, растворы сильных окислителей типа перманганата калия, сильных неорганических кислот и щелочей, сжиженный и сверхкритический углекислый газ в сочетании с комплексонами), которые

негативно воздействуют как на объект дезактивации, так и на окружающую среду. Например, синтетические комплексоны в природной среде практически не разлагаются. Для разложения ЭДТА и её аналогов требуются жёсткие условия проведения химических реакций – давление, серная кислота, озон, ультрафиолетовое излучение. Попадание Трилона Б, солей ЭДТА в природную среду вызывает связывание микроэлементов, препятствует их фоновому участию в природных процессах. Не улучшает потребительских показателей дезактивации и применение современных реагентных методов с участием токсичных краун-эфиров, полидентатных карбоновых кислот, растворов цианоферрата (III) калия.

Гуминовые кислоты (ГК) – это вещества природного происхождения, которые представляет собой природно-совместимые многофункциональные полиамфолиты (комплексообразователи, сорбенты, осадители), необходимые и потому быстро усваиваемые почвами, биотой. Потребительские свойства ГК, их получение и состав продуктов их термоокисления полностью соответствуют требованиям «зеленой химии» – идеологии уменьшения или исключения использования и образования вредных веществ в химических технологиях. Данные требования не предполагают использование искусственных и выделение побочных продуктов в окружающую среду (и, если эти продукты выделяются, они должны быть родственны тем, что уже находятся в природной среде). Таким образом, идея применения ГК в процессах дезактивации в качестве природных аналогов сорбентов и комплексообразователей, делает технологический процесс дезактивации в целом экологически приемлемым. Вопрос о востребованности таких природных сорбентов, как ГК для применения в технологических процессах для отдельных регионов РФ, в частности, Свердловской области нуждается в конкретизации. Актуальность создания новых физико-химических и технологических подходов к проблеме дезактивации работы на региональном уровне определяется тем, что в ряде регионов (например, Свердловской области, в Уральском регионе в целом), вблизи городов расположены гражданские и военные объекты, на которых применяют потенциально опасные ядерные технологии. Вероятность возникновения тяжёлых радиационных аварийных

ситуаций с выбросом радионуклидов в окружающую среду имеет тенденцию к возрастанию в связи с естественным износом оборудования, строительством новых блоков АЭС, мировой практикой их эксплуатации. С другой стороны, современные инженерно-технические средства массового противодействия последствиям таких аварий в отношении населения и окружающей среды в целом в настоящее время практически отсутствуют или крайне недостаточны, весьма экономически затратны. События на АЭС Фукусима-1 в Японии показали, что даже развитая в технологическом отношении страна не способна технически контролировать режим радиационной аварийной ситуации если не имеет собственных научных и технологических разработок в области средств защиты, дезактивации и реабилитации территории, инженерных сооружений, населения. Учитывая масштабный рост числа вводимых энергоблоков в КНР, возрастает риск возникновения аварийных ситуаций со стороны восточного соседа РФ. В связи с этим, разработка физико-химических основ применения сорбционных технологий на основе ГК в качестве контрмер радиоактивному и/или химическому загрязнению технологической инфраструктуры и окружающей среды представляется весьма актуальной научной задачей.

Цель работы: Физико-химическое обоснование возможности применения гуминовых кислот и конкурентных сорбционных систем на их основе для дезактивации и более эффективной очистки техногенных отходов от радиоактивных и стабильных микроэлементов.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **задачи:**

1. Детализировать и сравнить состав и физико-химические свойства представителей природных и синтетических гуминовых кислот в водных растворах в качестве основы технологии дезактивации.

2. Описать кинетические закономерности конкурентного взаимодействия гуминовых кислот с ионами токсичных и радиоактивных элементов (стронций, РЗЭ, торий, уран, *d*-элементы) в растворе с учётом поведения всей совокупности сопутствующих им химических элементов.

3. Установить, на примере фосфатов РЗЭ со структурой монацита, физикохимию гетерогенного взаимодействия гуминовых кислот с компонентами неорганических минеральных фаз за счёт процессов комплексообразования.

4. Определить химическое влияние ГК на сорбционные свойства неорганических сорбентов различного сорбционного типа (силикаты, цианоферраты) по отношению к химическим аналогам продуктов деления (изотопы стронция, цезия, РЗЭ, тория, урана, *d*-элементов).

Научная новизна

1. Впервые выполнен детальный сравнительный физико-химический анализ образцов природной воды с преобладающим содержанием гуминовых кислот (район г. Салехарда, Тюменская область) и её синтетического аналога (коммерческий продукт – гуминовый концентрат производства ООО «Урал Соил»). На основе анализа их полного элементного и ионно-молекулярного состава, а также примесного состава по 70 элементам Периодической системы Д.И. Менделеева показана химическая и функциональная идентичность природных и синтетических растворов ГК как комплексообразователей и сорбентов. Доказано образование димеров из макромолекул ГК в исследуемых растворах с ростом концентрации ГК. Впервые показано, что в зависимости от концентрации ГК в растворе возможно образование ионами микроэлементов (Cs, Sr, Co, Mn, Fe, Zr, Th, U др.) комплексов с мономерной и димерной формами ГК.

2. Изучены сорбционные свойства ГК по отношению к микроэлементам и радионуклидам в природных растворах в условиях принудительного соосаждения микроэлементов за счёт гидролитического выделения твёрдой фазы ГК из раствора и последующего отделения микроэлементов от водной фазы методом коллоидно-химической экстракции. Впервые, на примере ионов Sr(II) получены данные по кинетике взаимодействия аква-ионов стронция с молекулами ГК. Систематизировано сорбционное поведение всей совокупности микроэлементов по отношению к ГК при их совместном присутствии. Оценено сорбционное сродство (коэффициенты распределения) ГК к контролируемым катионам, включая щелочноземельные.

3. Более детально изучено химическое взаимодействие гуминовых кислот с минеральными твёрдыми фазами. Впервые показано, что гуминовые кислоты в водных растворах на порядок повышают уровень растворения элементов монацита. Наиболее вероятной физико-химической причиной этого является комплексообразование макромолекул ГК с элементами ионно-ковалентных кристаллов, приводящее к их переносу в раствор.

4. На примере сорбции двухкальциевым силикатом Ca_2SiO_4 ионов U(VI) , Th(IV) , PЗЭ(III) в присутствии ГК показано, что уменьшение более чем на порядок величины сродства (K_d) ионов при их сорбции из речной воды силикатом вызвано не только комплексообразованием ионов с ГК, но и взаимной коагуляцией и укрупнением частиц сорбента за счёт взаимодействия с макромолекулами ГК.

5. Впервые установлено, что в отличие от Ca_2SiO_4 частицы ферроцианида железа (берлинской лазури) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ имеют одинаковый поверхностный заряд с макромолекулами ГК, вследствие чего последние не способны к взаимной коагуляции и укрупнению. Доказано, что гуматные комплексы микроэлементов предположительно с мономерной и димерной формами ГК обладают различным сродством к берлинской лазури. Для отдельных микроэлементов установлен вклад в общую сорбцию индивидуальных форм состояния их комплексов.

Практическая значимость работы

1. Установленное свойство ГК увеличивать растворимость в водной среде самых устойчивых в термодинамическом и кристаллохимическом отношении минералов, таких как монацит, делают ГК перспективными реагентами для очистки химически и радиоактивно загрязнённых поверхностей материалов. Наблюдаемое резкое возрастание растворимости и скорости растворения труднорастворимых фосфатов относительно ионов урана, тория, PЗЭ и других элементов, достигаемые абсолютные уровни скорости растворения химических компонентов фосфатных матриц делают перспективным технологическое применение растворов ГК для дезактивации и более эффективной переработки техногенных радиоактивных отходов.

2. Исследованное в работе взаимное влияние цианоферрата железа и ГК в процессе сорбционного взаимодействия с микроэлементами представляет практический интерес в области дезактивации химически или радиоактивно загрязнённых поверхностей строительных, тканых и иных материалов, обладающих поверхностными ионообменными группами. Поскольку за исключением Cs(I), Th(IV), Ce(III) сорбционное сродство гуматных комплексов рассмотренных микроэлементов к берлинской лазури на порядки величины выше, чем у простых аква-ионов, это может быть использовано для целей групповой дезактивации материалов суспензиями на основе берлинской лазури и иных цианоферратных сорбентов в гуматных растворах.

3. Из полученных в работе экспериментальных данных сделан вывод о возможности создания на основе сочетания конкурентной сорбции микроэлементов загрязнённой поверхностью, ГК и высокоспецифичным сорбентом (берлинской лазури) современных технологий дезактивации на принципах «зелёной химии».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты сравнительного физико-химического исследования используемых в работе образцов ГК, включая данные о функциональном составе, оптической плотности и поверхностном заряде частиц в растворах ГК в зависимости от концентрации ГК, подтверждающие существование мономерных и димерных форм ГК.

2. Сорбционные характеристики ГК по отношению к ионам элементов-аналогов техногенных радионуклидов: стронцию, РЗЭ, торию, урану, а также ряду *d*-элементов при соосаждении их с ГК и коллоидно-химической экстракцией твёрдых гуматных комплексов этих элементов органическим экстрагентом. Данные по кинетике взаимодействия аква-ионов Sr(II) с внесёнными в раствор ГК.

3. Установленный рост растворимости и скорости растворения монацита и его синтетических аналогов – фосфатов РЗЭ со структурой монацита при их длительном контакте с растворами, содержащими ГК. Влияние начальной

концентрации ГК, pH, химического источника ГК на растворимость твёрдых фазы ортофосфата лантана. Экспериментальные скорости растворения ортофосфата лантана и природного монацита в природной воде, содержащей ГК.

4. Влияние ГК на сорбционные свойства порошков двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 и ферроцианида железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (берлинской лазури). Морфология частиц сорбента – продуктов сорбции в среде ГК. Обоснование гипотезы об образовании микроэлементами комплексов с мономерной и димерной формами ГК и их сорбционное сродство к ферроцианиду.

Личный вклад автора состоял в анализе литературных источников по теме работы, постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных экспериментальных данных.

Исследования выполнялись в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 12-Т-3-1019, при поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-5669.2012.3 (академик Г.П. Швейкин) и проекта РФФИ-Урал №13-03-96061.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: III Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (2008 г.), X и XI Всероссийских конференциях «Химия твердого тела и функциональные материалы» (2008 г., 2011 г.), Российской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии» (2011 г.), 7-й Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (2012 г.), 9-м семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (2014 г.) 16th Radiochemical Conference «RadChem-2010», Marianske Lazne, Czech Republic (2010 г.), 17th Radiochemical Conference «RadChem-2014», Marianske Lazne, Czech Republic (2014 г.).

Публикации. По результатам работы опубликовано 18 печатных работ, в том числе 6 статей в реферируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 2 публикации в международных журналах, 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 164 страницах машинописного текста, включая 50 рисунков, 10 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 209 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приводится обзор литературных данных по теме диссертации. Дано определение ГК как частного случая гуминовых веществ, показана их роль и распространенность в природе. Обзор содержит сведения об исследованиях комплексообразующих и сорбционных свойств ГК. Особое внимание уделено описанию процессов комплексообразования микроэлементов (катионов) с анионами ГК. Кроме того, проанализированы литературные данные по влиянию ГК на сорбционные свойства неорганических частиц. На основе проведенного обзора литературных данных в последнем разделе первой главы обоснована цель и поставлены основные задачи исследований работы.

Во второй главе приведены физико-химические характеристики используемых в работе образцов ГК: природного (полученного из природной гуматной воды) и коммерческого (концентрат, полученный путем электролиза смеси торфа с раствором карбоната калия). Описаны методы исследования ГК, проанализированы полученные результаты.

Элементный анализ растворов ГК выполняли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на масс-спектрометре Elan 9000 (Perkin Elmer). Анализ выделенных из растворов твердых образцов ГК проводили методом окислительного сжигания в кислороде на автоматическом анализаторе Perkin Elmer CHN 2400. Для исследования функционального состава ГК использовался метод ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на ИК Фурье

спектрометре Vertex-80 (Bruker). Кроме того, были получены твердофазные ^{13}C ЯМР-спектры образцов ГК с помощью спектрометра Agilent 400 WNMN. Таким образом, проведено подробное физико-химическое исследование природной гуматной воды (образец ГК1), ее коммерческого аналога (образец ГК2) и полученных на их основе гуминовых кислот. Изучен их основной элементный и ионный состав, а также примесный состав по 70 элементам Периодической системы. Из анализа ИК и ЯМР спектров данных ГК была получена информация об их функционально-групповом составе. В частности, показано высокое сходство функционального состава двух видов ГК, использованных в работе. Основным отличием является преобладание в коммерческом концентрате ГК свободных фенольных и спиртовых ОН-групп, также отмечено более высокое содержание углеводов алифатического строения. Широкие и сложные поглощения в области частот $1725\text{-}1540\text{ см}^{-1}$ подтверждают наличие ароматических и алифатических карбоксилатов. Сильное низкочастотное смещение поглощения валентных колебаний ν_{OH} в область $3400\text{-}3450\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об образовании межмолекулярных водородных связей в органических макромолекулах ГК (рис. 1).

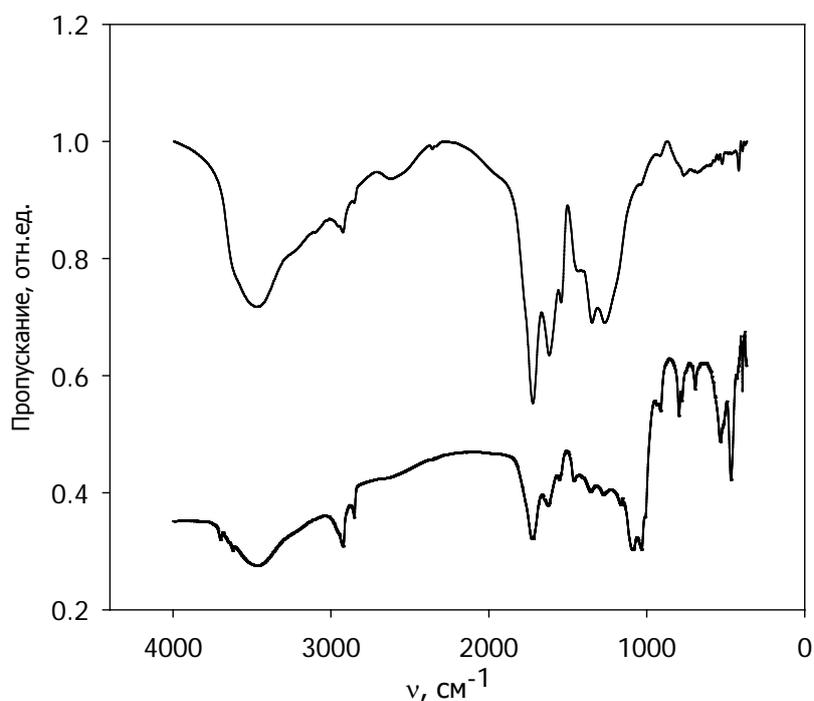


Рис. 1. ИК-спектры ГК, выделенных из природной воды (верхний график) и коммерческого концентрата (нижний график).

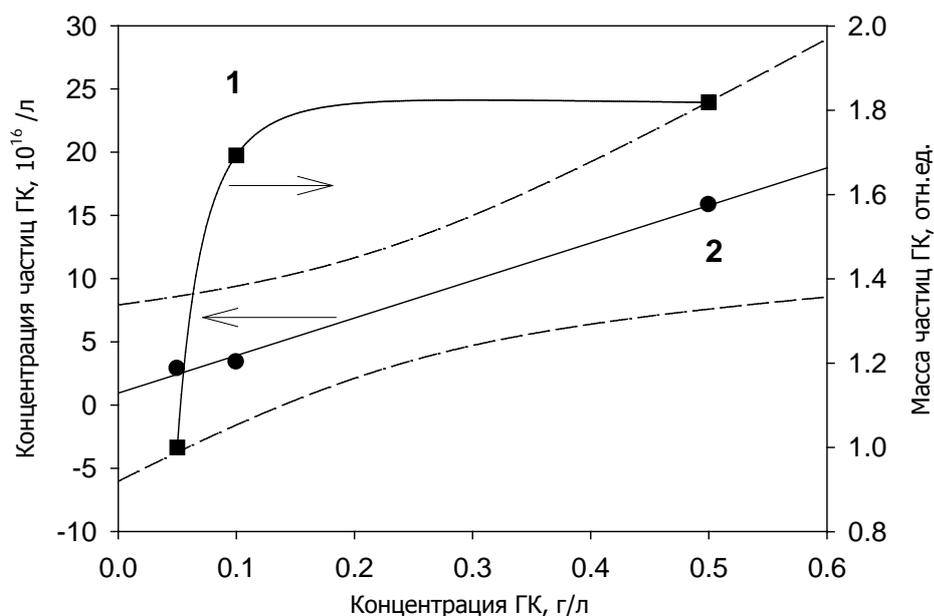


Рис. 2. Оценка концентрации частиц ГК по данным о среднем диаметре и аналитической концентрации ГК. Кривая 1 – относительная масса частиц (плотность 1,4 г/мл); кривая 2 – расчетная концентрация частиц ГК. Пунктирными линиями обозначена граница доверительного интервала регрессии.

Показаны также особенности кислотно-основного взаимодействия с раствором, наблюдаемого в процессе изменения концентрации ГК. Для установления соотношения между концентрацией ГК в растворах разной концентрации и их оптической плотностью пропускания на различных длинах волн использовали метод спектрофотометрии (СФ-46). Определение размера и заряда частиц ГК проводили с помощью установки Zetasizer Nano ZS (Malvern). Найдена корреляция между концентрацией частиц ГК и ее аналитической концентрацией в растворе (рис. 2). Сделан вывод о существенной роли межмолекулярных водородных связей в макромолекулах ГК. Так, с помощью оптических методов подтверждены представления о «димеризации» частиц ГК в растворе вследствие образования водородных связей и последующей поликонденсации макромолекул.

Третья глава посвящена изучению сорбционных характеристик ГК по отношению к ионам элементов-аналогов техногенных радионуклидов: стронцию, РЗЭ, торию, урану, а также ряду *d*-элементов при соосаждении их с ГК и коллоидно-химической экстракцией твердых гуматных комплексов этих элементов органическим экстрагентом. Преимуществом данного подхода

является реализация возможности использования всей совокупности функциональных свойств ГК как природного полимерного вещества, способного выполнять, в зависимости от своего физико-химического состояния, роль сорбента-осадителя микроэлементов в природной воде, а также быть химическим комплексоном и эффективно десорбировать токсичные и радиоактивные элементы с поверхности твердой фазы других сорбентов.

Сорбционные эксперименты проводились в условиях ограниченного объема с использованием модельного раствора монацита в качестве источника ионов Th, U и РЗЭ. Использовался метод построения изотерм сорбции целевых микроэлементов на фоне присутствия конкурентов – макроэлементов II – VI групп Периодической системы. Проведены кинетические эксперименты по соосаждению и коллоидно-химической экстракции микроэлементов с ГК, определены зависимости степени экстракции твердофазных комплексов ГК с Sr(II), U(VI), Th(IV), La(III)-Nd(III), Fe(III) из водного раствора в изобутиловый спирт. Используя сорбционный метод получены изотермы сорбции целевых

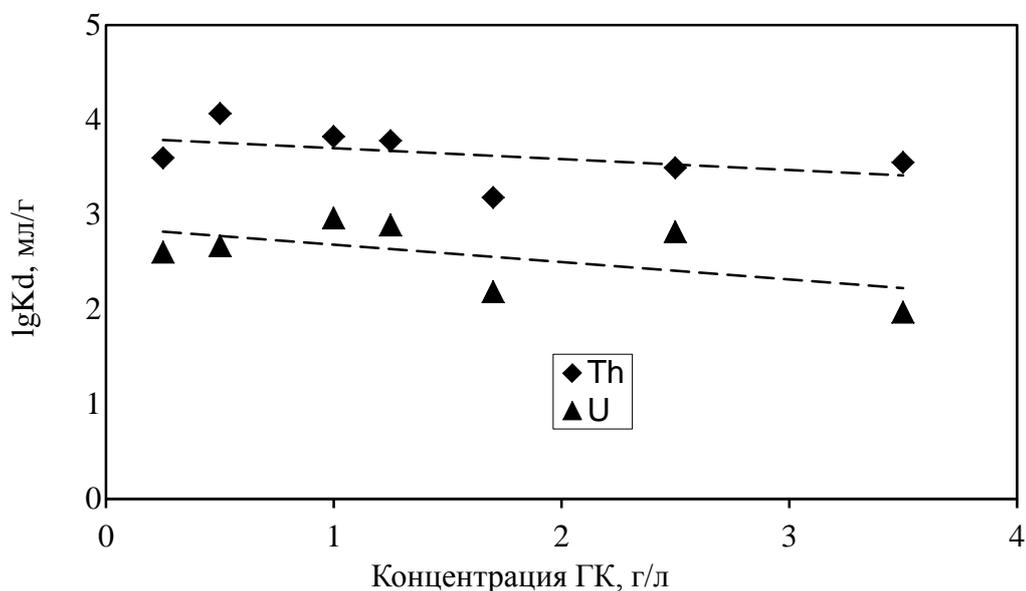


Рис. 3. Коэффициенты распределения сорбции Th и U в зависимости от концентрации ГК

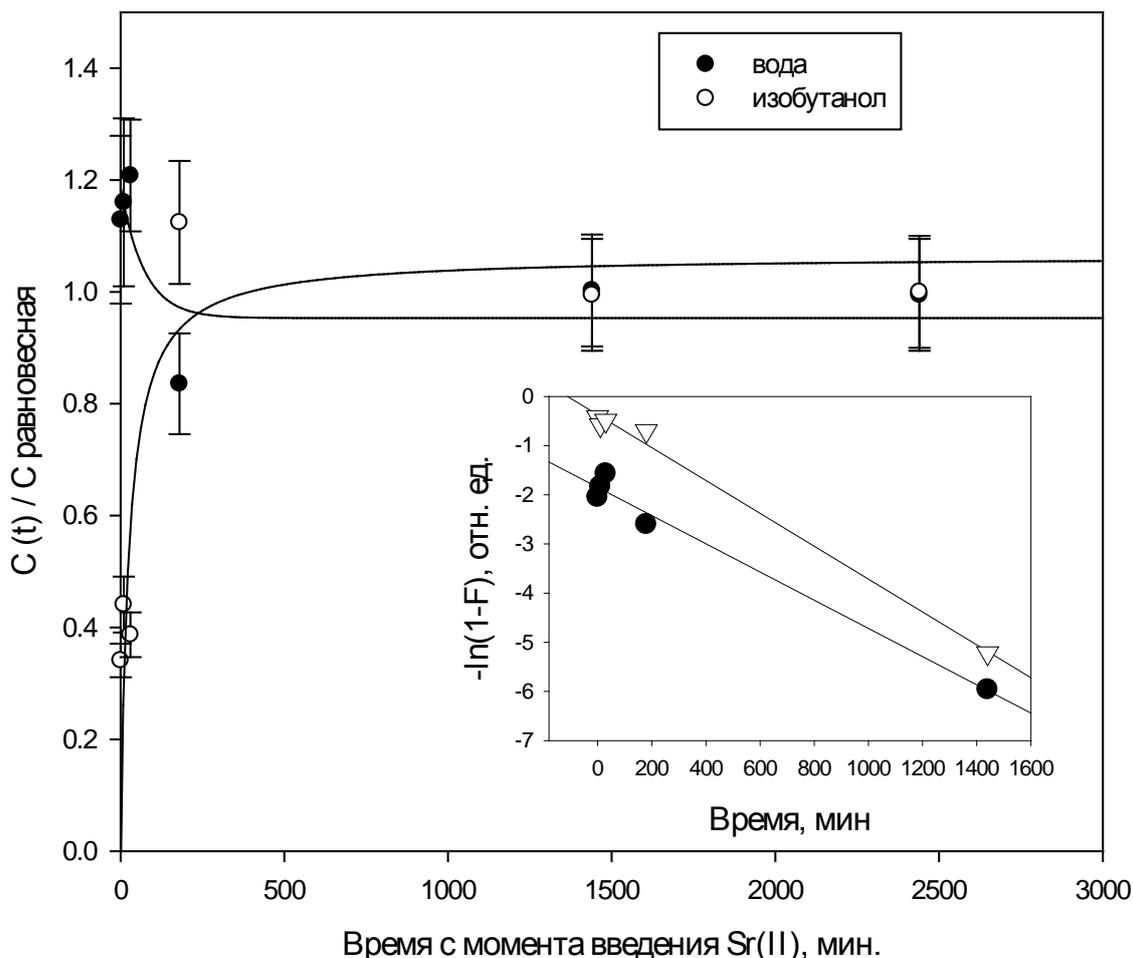


Рис. 4. Зависимость изменения относительной концентрации ионов Sr(II) в водной фазе с ГК (вода) и экстрагенте (изобутанол) от времени. На вставке – в линейных координатах реакции первого порядка: $-\ln(1-F) \sim kt$

микроэлементов (рис. 3). Показано, что взаимодействие Sr(II) и других химических элементов речной воды с внесённой ГК завершается за 2-3 часа и подчиняется формальной кинетике обратимой реакции 1-го порядка по катиону (рис. 4). Установлен относительно высокий коэффициент распределения ионов Sr(II) при сорбции гуминовыми кислотами на фоне больших концентраций ионов Ca(II), Mg(II) (рис. 5). Коэффициент распределения между речной водой и ГК для большинства исследованных микроэлементов зависит от условий проведения сорбции и может изменяться в пределах порядка величины. Получены результаты, соответствующие оптимальным условиям сорбции и разделения фаз. Показано, что ГК являются сорбентами коллективного действия, концентрируют элементы, относящиеся к продуктам деления и активации.

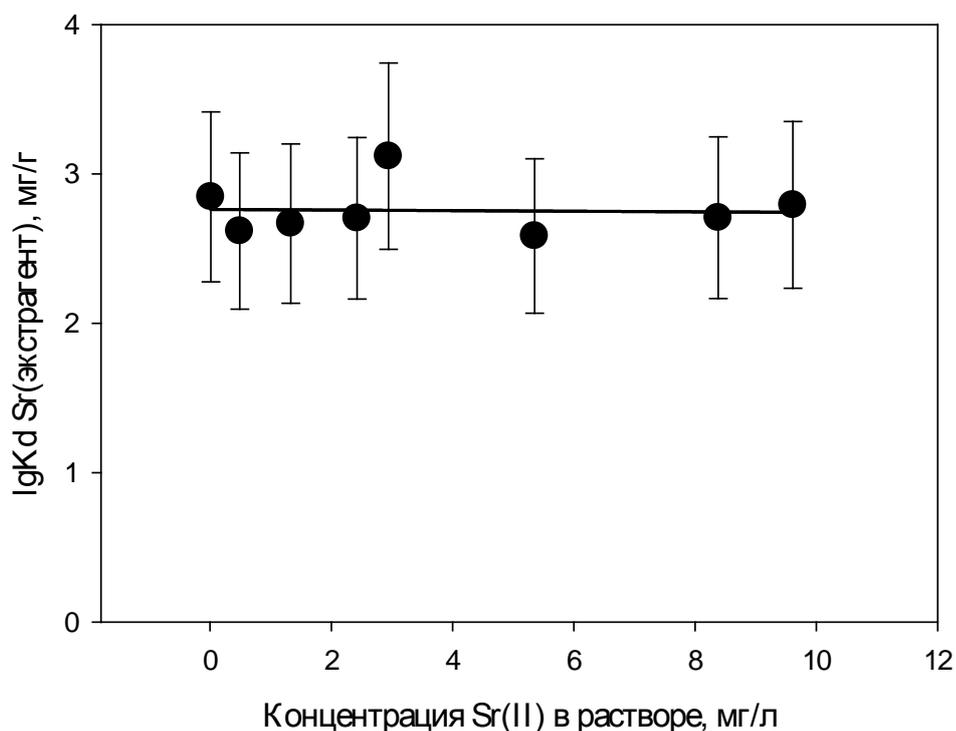


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения Sr(II) от его равновесной концентрации при экстракции ГК-комплекса. pH = 7,7-8,6.

Четвертая глава посвящена комплексообразованию ГК с компонентами твердых фаз – фосфатов РЗЭ со структурой монацита, рассматриваемых в качестве потенциальных матриц иммобилизации и хранения радиоактивных веществ. Для исследований были выбраны синтетический ортофосфат лантана LaPO_4 и природный монацит (ОГУ «УралМонацит»). Растворение в закрытой системе устанавливали 15 суток, помещая навески монацита 50,0 мг фракции 0,1-0,2 мм в водные растворы объемом 10,0 мл в условиях термостата при перемешивании. В экспериментах анализировали влияние на результат растворения монацита кислотности (pH) и концентрации ГК.

Показано, что контакт твердых кристаллических фосфатов РЗЭ со структурой монацита с растворами, содержащими гуминовые кислоты приводит к существенному повышению уровня их растворения относительно тяжелых *p*-, *d*- и *f*-элементов Периодической системы (рис. 6). Концентрация растворенных элементов зависит от начального содержания ГК в растворе и pH (рис. 7-8).

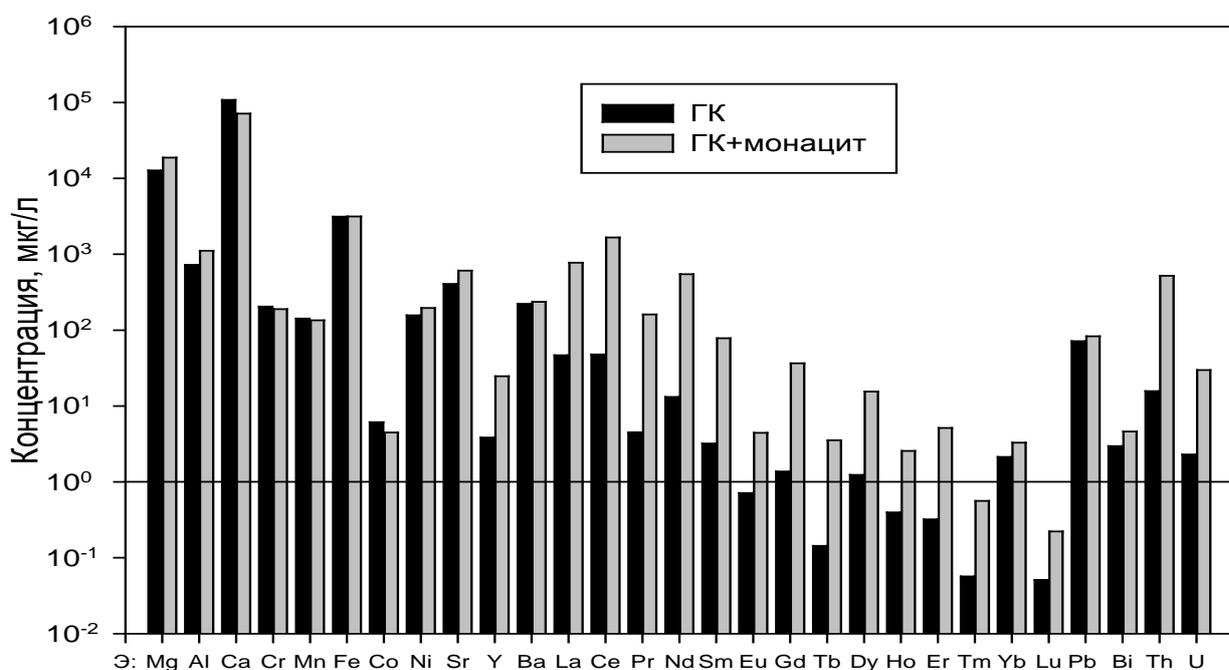


Рис. 6. Содержание элементов в образце природной воды с концентрацией гуминовых кислот 900 мг/л (ГК) и той же воды после 15 суток контакта с навеской монацита (ГК+монацит). Масса навески монацита 50.0 мг, объем раствора – 10.0 мл, рН 8-9, температура раствора 23 °С.

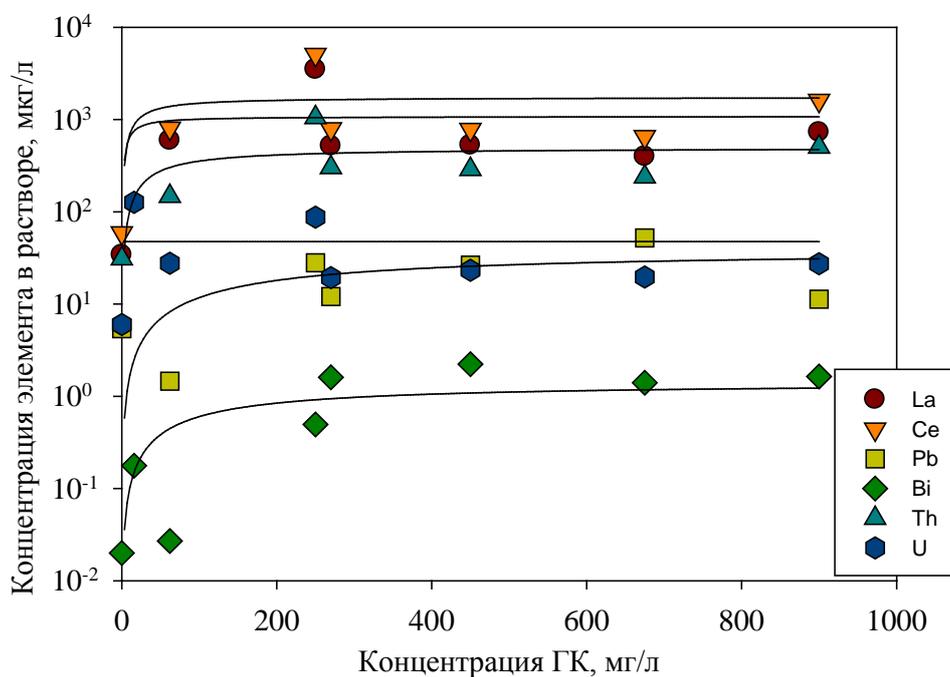


Рис. 7 – Влияние начальной концентрации ГК на прирост содержания элементов в растворе над монацитом относительно фонового содержания в растворе ГК при рН=7,8 при 23 °С.

Это требует корректировки существующего мнения о химической стойкости фосфатных соединений, основанного на изучении их растворимости в кислых растворах. Депонирование фосфатных соединений, подобных монациту в природных системах, содержащих водные растворы ГК может приводить к нежелательным экологическим и радиозэкологическим последствиям, вызванным выходом природных и техногенных радионуклидов из фосфатной матрицы. Установленное свойство ГК активно влиять на растворимость в водной среде самых устойчивых в термодинамическом и кристаллохимическом отношении минералов, таких как монацит, делают их перспективными в качестве высокоэффективного реагента для очистки радиоактивно загрязненных поверхностей конструкционных материалов. Наблюдаемое резкое возрастание растворимости и скорости растворения фосфатов относительно урана, тория, РЗЭ и других элементов, достигаемые абсолютные уровни растворимости химических компонентов прочных фосфатных матриц создают перспективу для возможного технологического применения таких растворов для дезактивации более эффективной переработки техногенных отходов (рис. 9).

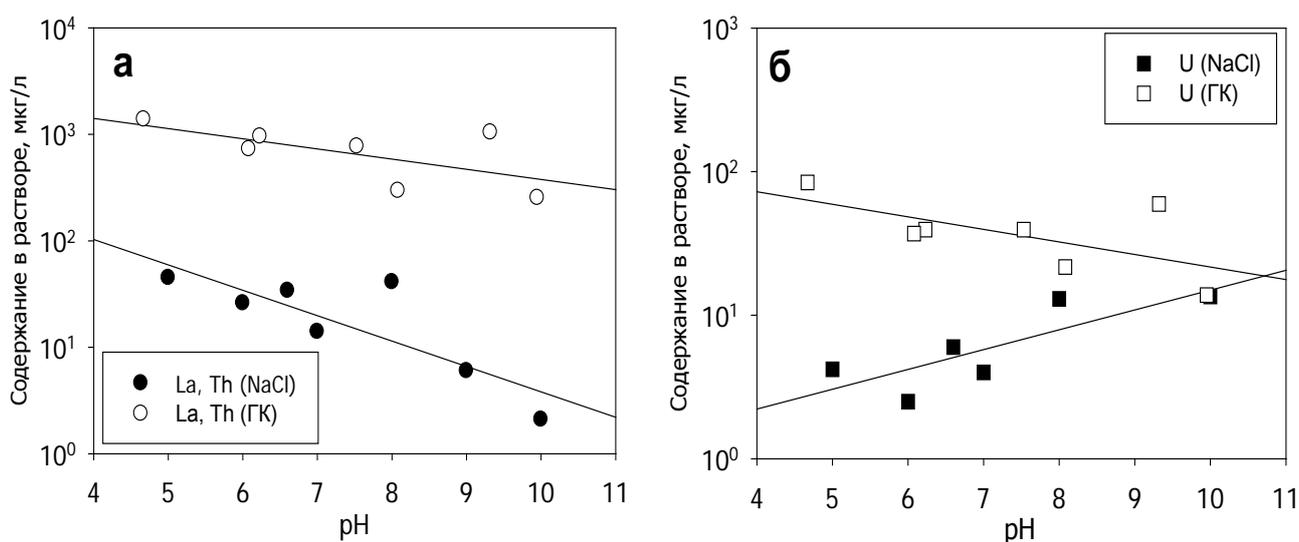


Рис. 8. Прирост концентрации La(III), Th(IV) (а) и U(VI) (б) над фоном за счет растворения монацита в растворе 0,098 моль/л NaCl и природном растворе ГК1 990 мг/л для 23 °С в зависимости от рН.

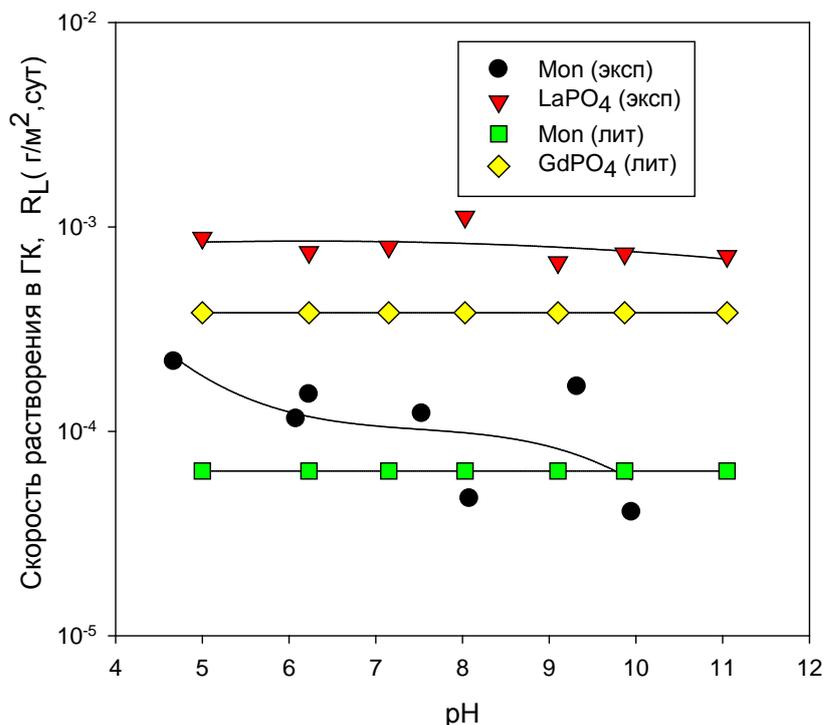


Рис. 9. Экспериментальные скорости растворения ортофосфатов и природного монацита (Mon) в природной воде с ГК 1 г/л в зависимости от pH воды. Температура в системе 23 °С. Для сравнения приведены литературные данные о скорости растворения монацита ($6,4 \cdot 10^{-5}$) и $GdPO_4$ ($3,8 \cdot 10^{-4}$) в HNO_3 ($10^{-4}M$), в статических условиях.

В пятой главе описано влияние ГК на сорбцию микроэлементов двумя типами неорганических сорбентов. Целью исследований, представленных в первом разделе пятой главы, является количественная оценка влияния ГК на сорбционную активность техногенных шлаков, содержащих двухкальциевый силикат (Ca_2SiO_4). Во втором разделе приведены результаты исследования физико-химического поведения цианоферрата железа $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (Берлинская лазурь, «ферроцин») по отношению к большой группе микроэлементов в растворах ГК различной концентрации.

Показано, что взаимодействие ГК с сорбируемыми катионами в растворе и поверхностью двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 меняет характер сорбционного процесса. Следствием этого является уменьшение более чем на порядок величины сродства двухкальциевого силиката к многозарядным катионам (U(VI), PЗЭ(III), Th(IV)) при их сорбции из речной воды (рис. 11). Названы возможные причины

изменения механизма химических превращений, ответственные за падение сорбционного сродства силиката: реакции комплексообразования ГК с катионами металлов в водной фазе, конкурентные реакции сорбции ГК и/или кальциевых гуматных комплексов поверхностью сорбента, приводящие к уменьшению сорбционного сродства всего материала в целом. В отличие от двойного силиката кальция, цианоферрат железа не способен к коагуляции и укрупнению в растворах ГК (рис. 10).

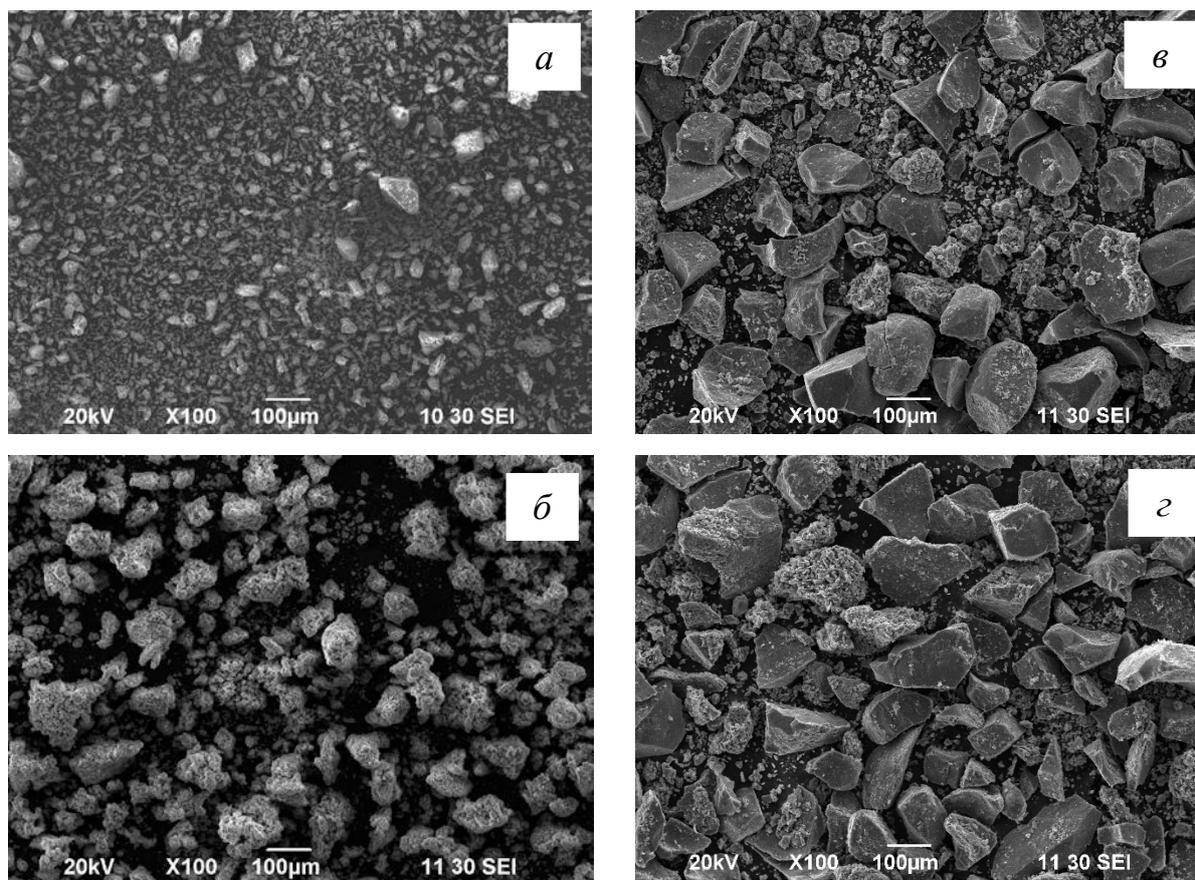


Рис. 10. Электронно-микроскопические изображения поверхности частиц сорбента, до (верхние снимки) и после (нижние снимки) контакта с исследуемым раствором ГК 0.5 г/л при 23°C: а-б – Ca_2SiO_4 , в-г – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

В зависимости от концентрации ГК в растворе обнаружено образование микроэлементами комплексов с мономерной и димерной формами ГК, имеющих разное сорбционное сродство к цианоферрату, что количественно показано на примере сорбции ионов цезия (рис. 13). Отмечено, что образуемые микроэлементами комплексные ионы с ГК сорбируются независимо друг от

друга, что позволило установить для отдельных микроэлементов вклад в общую сорбцию индивидуальных форм состояния комплексов. За исключением Cs(I), Th(IV) и Ce(III) сорбционное сродство (K_d) гуматных комплексов рассмотренных микроэлементов к цианоферрату на порядки величины выше, чем простых аква-ионов (рис. 12). Предложено использование установленных закономерностей для целей групповой дезактивации неорганических материалов суспензиями на основе цианоферратных сорбентов в гуматных растворах. Показана перспективность применения гетерогенной водной системы ГК– $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в качестве раствора для десорбции микроэлементов и их радионуклидов с поверхности различных материалов. Установлена определяющая роль поверхностных зарядов коллоидных частиц ГК и сорбента при извлечении им ионов в гуматных растворах.

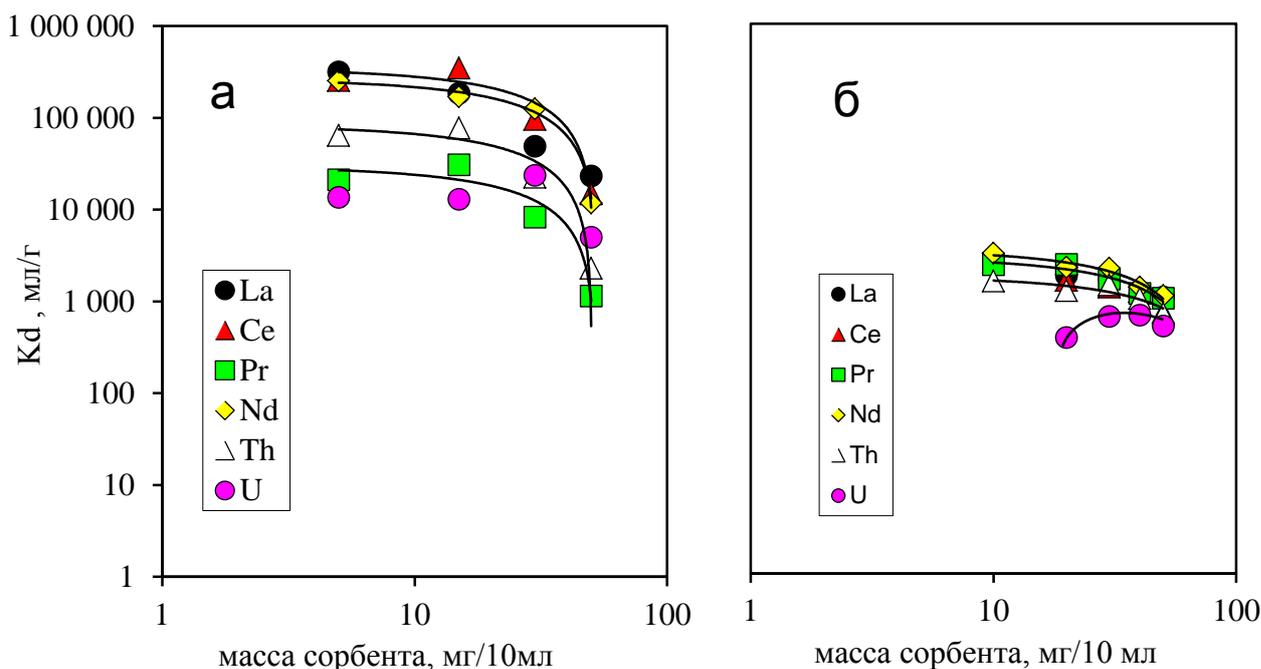


Рис. 11. Эмпирические значения коэффициента распределения K_d для микроэлементов La, Ce, Pr, Nd, Th, U силикатного сорбента, полученные при начальном рН речной воды 7.8, температуре 23 °С и времени контакта фаз 5 суток. а – без ГК б – в присутствии ГК 0.50 г/л (ГК2).

В заключении подведены итоги исследований, изложенных в главах диссертации. Перечислены обнаруженные свойства ГК, которые позволяют рассматривать их как перспективный компонент растворов дезактивации.

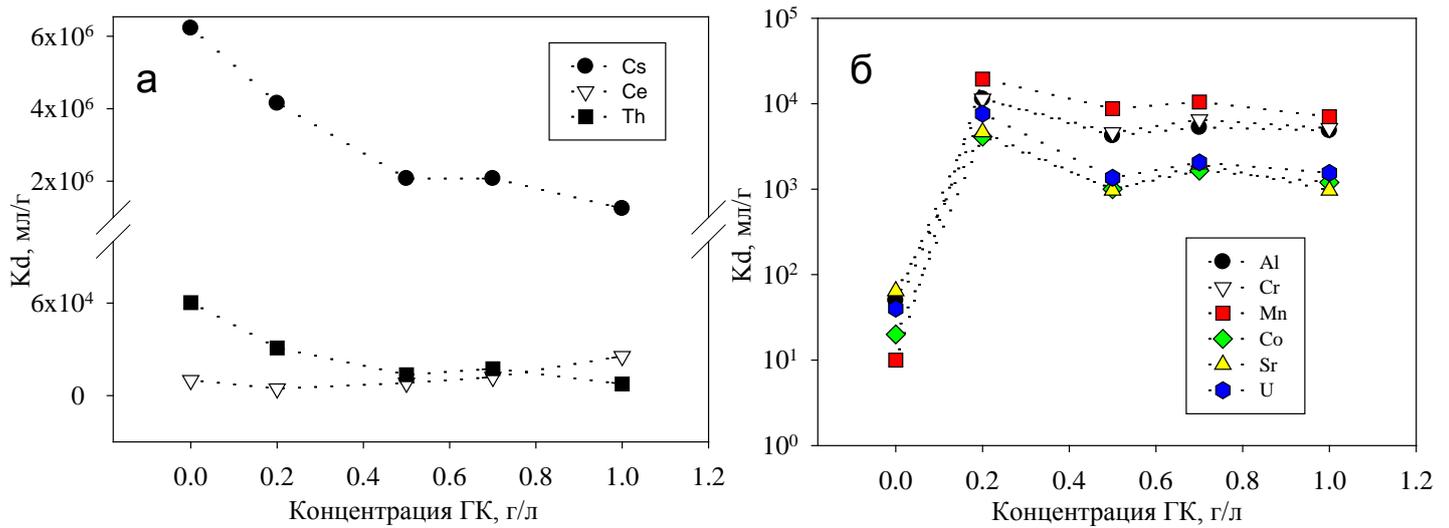


Рис. 12. Изменение K_d для микроэлементов в системе $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 - ГК$ в зависимости от аналитической концентрации ГК, полученное в экспериментах (статика сорбции) при $23^\circ C$.

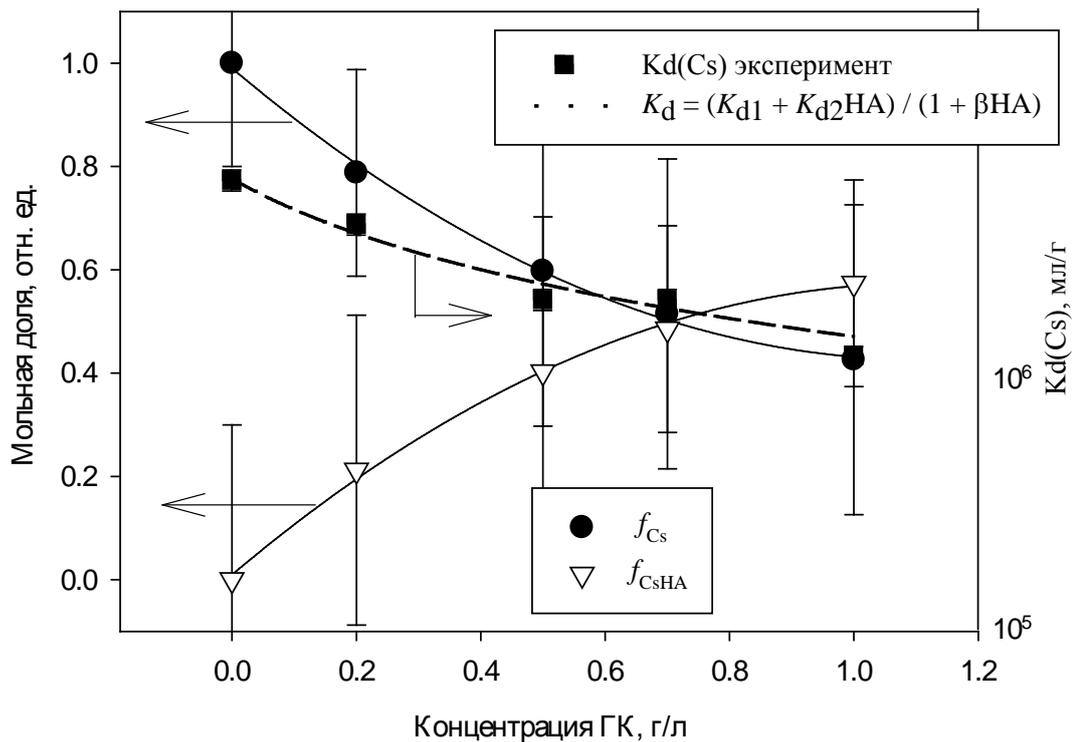


Рис. 13. Данные о составе комплексов Cs в растворах гуминовой кислоты (НА), полученные методом Шуберта по результатам сорбции Cs цианоферратом $FCFe$, при температуре $23^\circ C$. На рисунке показано уравнение регрессии для случая сорбции катиона Cs (f_{Cs}) и комплекса $CsHA$ (f_{CsHA}); $K_{d1}=6.30 \cdot 10^6$ мл/г, $K_{d2}= 2.40$ мл/г. Константа комплексообразования по реакции $Cs+HA=CsHA$, $\beta=1.24$ л/г.

Для выделения радионуклидов из таких растворов предложено использование материалов, обладающих высоким сродством к гуматным комплексам извлекаемых элементов непосредственно в растворе ГК. Даны рекомендации использования полученных данных для создания технологии противодействия последствиям радиационных и химических аварий.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые выполнен сравнительный физико-химический анализ образцов природной воды с преобладающим содержанием гуминовых кислот (г. Салехард, Тюменская область) и её синтетического аналога (коммерческий продукт – гуминовый концентрат производства ООО «Урал Соил»). Доказано образование димеров из макромолекул ГК в исследуемых растворах с ростом концентрации ГК. Показано, что в зависимости от концентрации ГК в растворе возможно образование микроэлементами (Cs, Sr, Co, Mn, Fe, Zr, Th, U др.) комплексов с мономерной и димерной формами ГК.

2. На примере ионов стронция установлено, что взаимодействие с гуминовыми кислотами свободных катионов – компонентов природных вод завершается за 2-3 часа и подчиняется формальной кинетике обратимой реакции 1-го порядка по катиону. Изучены сорбционные свойства ГК по отношению к микроэлементам и радионуклидам в природных растворах в условиях принудительного соосаждения микроэлементов за счёт гидролитического выделения твёрдой фазы гуминовых кислот из раствора и последующего отделения микроэлементов от водной фазы методом коллоидно-химической экстракции. Систематизированы экспериментальные данные по сорбционному поведению совокупности микроэлементов в растворе ГК при их совместном присутствии.

3. На примере кристаллических природных и синтетических фосфатов РЗЭ со структурой монацита, установлен характер гетерогенного взаимодействия ГК с компонентами неорганических минеральных фаз за счёт процессов комплексообразования. Обнаруженные свойства делают ГК пригодными для

очистки химически и радиоактивно загрязнённых поверхностей конструкционных материалов, создают предпосылки для возможного технологического применения в дезактивации и более эффективной переработки техногенных радиоактивных отходов.

4. Определено химическое влияние ГК на сорбционные свойства неорганических сорбентов различного сорбционного типа по отношению к химическим аналогам продуктов активации и деления (изотопы стронция, цезия, РЗЭ, тория, урана, *d*-элементов). Обнаружено, что присутствие гуминовых кислот в растворе уменьшает более чем на порядок величины сродства двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 к ионам U(VI), Th(IV), РЗЭ(III) при их сорбции из речной воды вследствие укрупнения частиц сорбента. В отличие от Ca_2SiO_4 коллоидные частицы ферроцианида (II) железа (берлинской лазури) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ не способны к коагуляции и укрупнению. Доказано, что гуматные комплексы микроэлементов с формами гуминовых кислот обладают различным сродством к ферроцианиду (II) железа. Для отдельных микроэлементов установлен вклад в общую сорбцию индивидуальных форм состояния комплексов.

5. Взаимное влияние цианоферрата железа и гуминовых кислот в процессе сорбционного взаимодействия с микроэлементами делают их перспективными сорбентами для дезактивации химически или радиоактивно загрязнённых поверхностей, обладающих поверхностными ионообменными группами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Поляков, Е.В. Поведение компонентов монацита в растворах гуминовых кислот / Е.В. Поляков, И.В. Волков, В.Т. Суриков, Л.А. Переляева, Г.П. Швейкин // Доклады Академии наук. Химия. – 2009. – Т.428. – С.620–623.

2. Polyakov, E.V. Solubility and sorption behavior of monazite chemical components in humic acid solution / E.V. Polyakov, I.V. Volkov // Chem. listy. – 2010. – V.104. – P.233.

3. Поляков, Е.В. Растворение монацита в гуминовых растворах / Е.В. Поляков, И.В. Волков, В.Т. Суриков, Л.А. Переляева, Г.П. Швейкин // Радиохимия. – 2010. – Т.52. – С.363–367.
4. Polyakov, E.V. Solubility of monazite chemical components in humic acid solutions / E.V. Polyakov, I.V. Volkov, V.T. Surikov, L.A. Perelyaeva // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2010. – V. 286. – P. 707–711.
5. Поляков, Е.В. Сорбционные свойства силикатных шлаков на основе Ca_2SiO_4 / Е.В. Поляков, А.Г. Цветохин, Н.М. Барышева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, И.В. Волков // Радиохимия. – 2011. – Т. 53 – С. 498–503.
6. Волков, И.В. Сорбционные свойства силикатных материалов на основе Ca_2SiO_4 в растворах гуминовых кислот / И.В. Волков, Е.В. Поляков, Н.А. Хлебников, Н.М. Барышева // Радиохимия. – 2013. – Т.55. – С. 425–430.
7. Поляков, Е.В. Конкурентная сорбция как метод дезактивации материалов / Е.В. Поляков, И.В. Волков, Н.А. Хлебников, Р.Р. Цуканов, А.А. Иошин // Радиохимия. – 2015. – Т.57. – С.149–153.
8. Поляков, Е.В. Конкурентная сорбция ионов цезия и других микроэлементов цианоферратом (II) железа (III) в присутствии гуминовых кислот / Е.В. Поляков, И.В. Волков, Н.А. Хлебников // Радиохимия. – 2015. – Т.57. – С.140–148.
9. Волков, И.В. Сорбционное поведение основных компонентов монацита в гуматных растворах различных концентраций / И.В. Волков, В.Т. Суриков, Е.В. Поляков, И.А. Бердников / Материалы Российской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии и радиозологии». – Екатеринбург, 2011. – С.281–284.
10. Волков, И.В. Реакционная способность гуматных комплексов – продуктов растворения фосфатов со структурой монацита / И.В. Волков, Е.В. Поляков, В.Т. Суриков, Е.И. Денисов, И.А. Бердников / Тезисы XI Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы». – Екатеринбург, 2012. – С.30.

11. Волков, И.В. Концентрирование ионов стронция гуминовыми кислотами из речной воды методом коллоидно-химической экстракции / И.В. Волков, Е.В. Поляков, Е.И. Денисов, И.А. Бердников / Тезисы 7-й Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012». – Димитровград, 2012. – С.317.

12. Polyakov E.V. Humic acid as a sorbent modifier: Humic acid induced synergetic sorption behaviour of Prussian blue / E.V. Polyakov, I.V. Volkov, V.P. Remez / 17th Radiochemical Conference “RadChem-2014”. – Marianske Lazne, Czech Republic, 2014. – P.37.

13. Волков, И.В. Модель дезактивации материалов с помощью конкурентной сорбции / И.В. Волков, Н.А. Хлебников, Р.Р. Цуканов, А.А. Иошин, Е.В. Поляков / Тезисы 9-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск, 2014. – С. 67.

14. Пат. 2550343 Российская Федерация, МПК G21F9/12. Способ извлечения радионуклидов и микроэлементов / Поляков Е.В., Волков И.В., Хлебников Н.А., Рemez В.П., Бердников И.А.: заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (RU). – 2550343: заявл. 21.11.2013; опубл. 10.05.2015.