

Національна академія наук України

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського

«Розробка неорганічних та органо-неорганічних сорбційних матеріалів для селективного вилучення компонентів із водних середовищ»

Чабан Марія Олександрівна – кандидат хімічних наук,
молодший науковий співробітник Інституту загальної та
неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Коломієць Євген Олександрович – кандидат хімічних наук,
молодший науковий співробітник Інституту загальної та
неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Київ – 2021

Актуальність роботи

Неорганічні та органо-неорганічні сорбційні матеріали:

•Об'єднують переваги як органічних, так і неорганічних компонентів;

- - підвищена термічна стійкість;
- - стійкість до забруднення органікою;
- - підвищена селективність до тих або інших іонів;
- - полегшена регенерація;
- - підвищена швидкість переносу іонів.

Застосовуються в таких областях, як:

Водоочистка та водопідготовка

Медицина

Виробництво електроніки

Металургія

Ядерна енергетика

Сушіння та очистка газів

Каталіз

та інші

Мета

- Метою дослідження був пошук ефективних рішень очищення води від токсичних компонентів та вилучення цінних речовин із водних середовищ за допомогою селективних сорбційних методів та інноваційних органо-неорганічних матеріалів.
- Зокрема, розроблено неорганічні та органо-неорганічні селективні сорбційні матеріали для вилучення хромат- та арсенат аніонів, а також катіонів літію.

Методи досліджень

- Хімічний аналіз;
- Рентгенофазовий аналіз;
- Сканувальна та трансмісійна електронна мікроскопія;
- ІЧ спектроскопія;
- Низькотемпературна адсорбція азоту;
- ЯМР ${}^6\text{Li}$ та ${}^{23}\text{Na}$ спектроскопія;
- Імпедансна спектроскопія;
- Атомно-абсорбційна спектрометрія.
- Еталонна контактна порометрія.
- Малокутове розсіювання рентгенівських променів.
- Гравіметричний і термогравіметричний аналіз.
- Спектрофотометричний аналіз розчинів.
- Турбидиметричний аналіз.
- Полум'яна фотометрія;

Основні напрямки модифікування полімерної основи для покращення функціональних властивостей отриманих КОМПОЗИТІВ

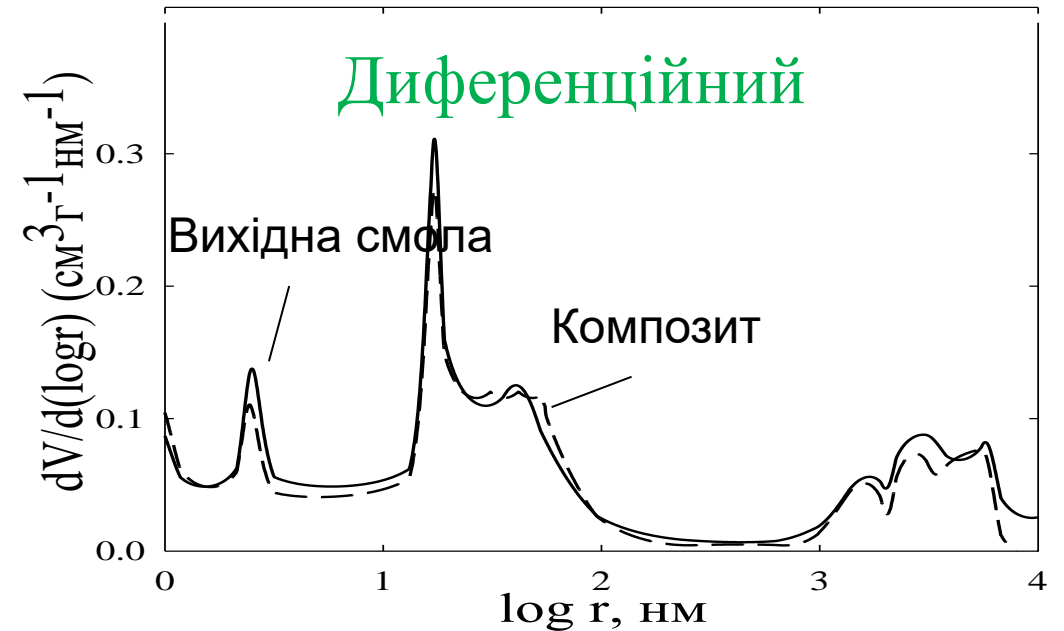
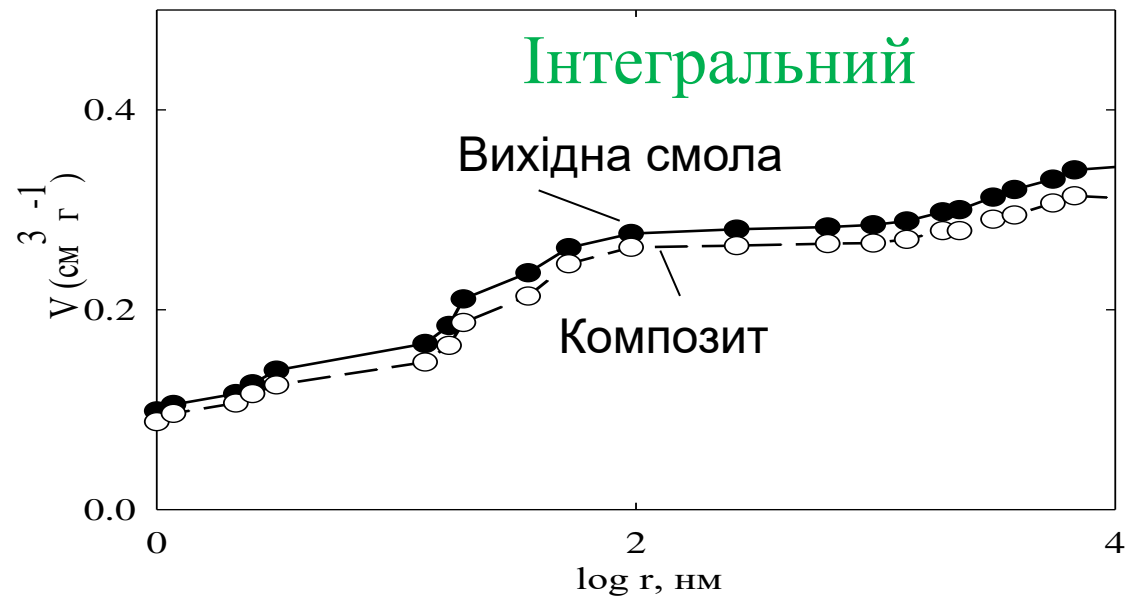
1. Збільшення об'єму мезопор для збільшення швидкості переносу йонів в іонітах.

2. Збільшення об'єму мікропор у полімері для покращення селективності (використання органічних розчинників).

3. Збільшення кількості неорганічної складової (утворення агрегатів).

Збільшення об'єму мезопор для збільшення швидкості переносу йонів в композитах.

Композит, модифікований наночастинками. Розподіли пор за радіусами



Збільшення швидкості переносу йонів в композитах.

Зразок	γ	D_{Cl}, M^2C^{-1}	D_{HCrO4-}, M^2C^{-1}
Аніонообмінна смола	0.97	2.57×10^{-12}	1.84×10^{-12}
Композит	0.89	8.21×10^{-12}	4.12×10^{-12}

γ - співвідношення об'ємів гідрофільних мікрота мезопор

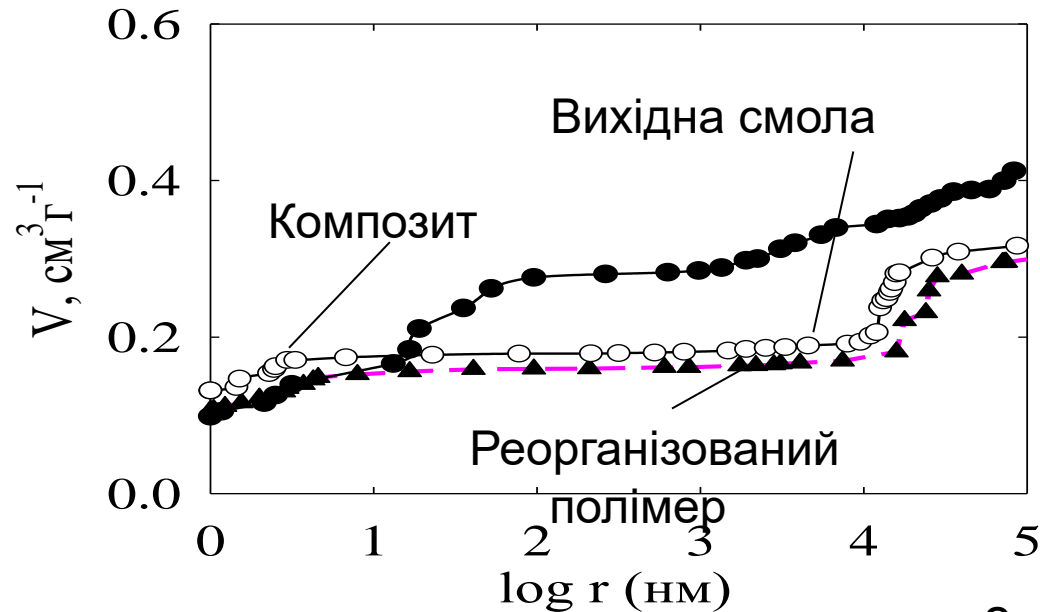
Збільшення об'єму мікропор у полімері для покращення селективності

- Реорганізація полімерної основи за рахунок використання органічного розчинника.
- Утворення дендритних агрегатів у гідрофобних порах.
- Здавлювання гідрофільних мезопор

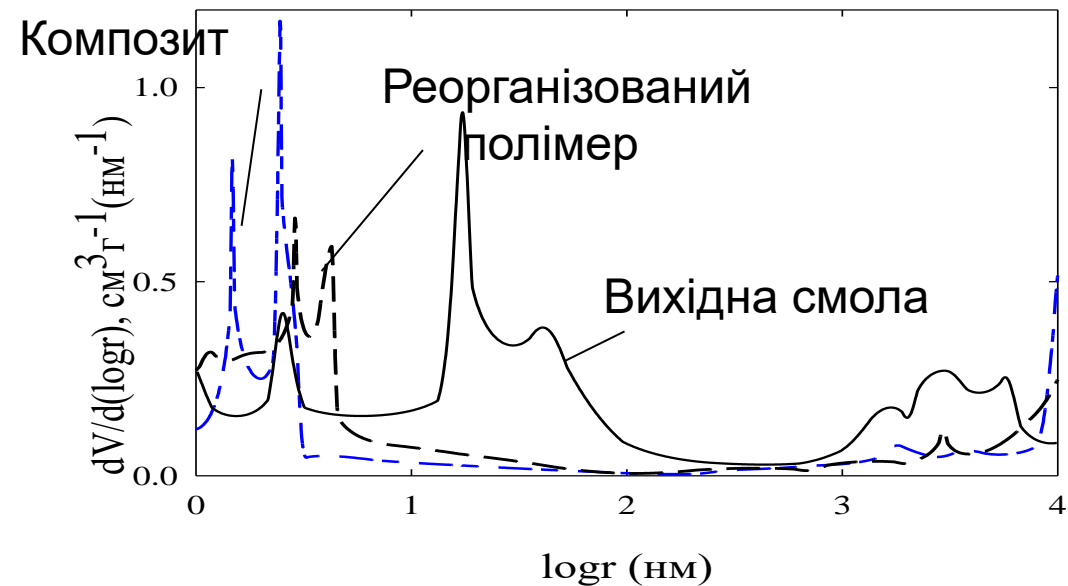


Розподіли пор за радіусами

Інтегральні



Диференційні

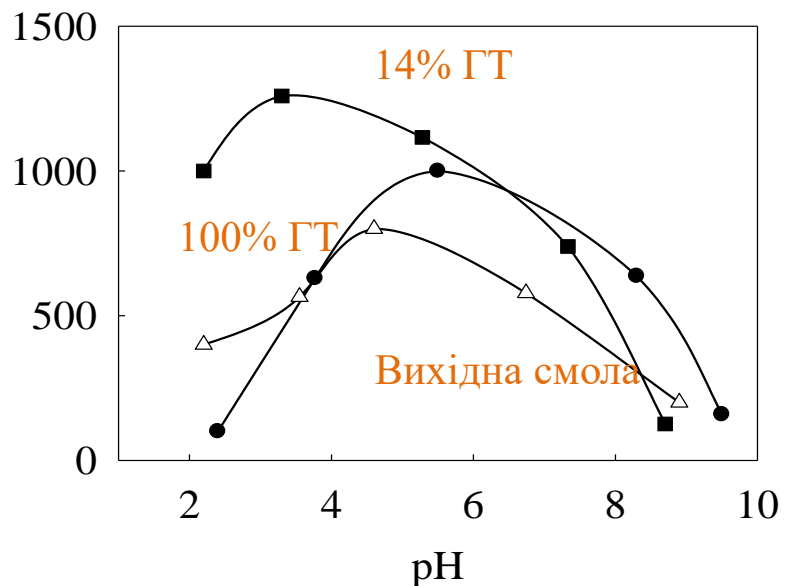


- Зменшення розміру пор,
- збільшення об'єму найменших пор

Збільшення кількості неорганічної складової (утворення глобулярних та дендритних агрегатів).

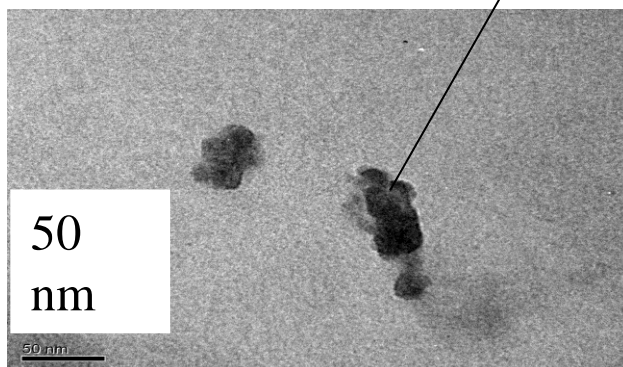
Сорбційні властивості визначаються кількістю модифікатору та станом частинок

Залежність коефіцієнтів розподілу іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}) від рН рівноважного розчину



Глобулярні агрегати

Центри селективної сорбції



Кислотно-основні властивості іоніту

$$\alpha_H = \frac{K_H \alpha_n}{K_n - K_n \alpha_n + K_H \alpha_n}$$

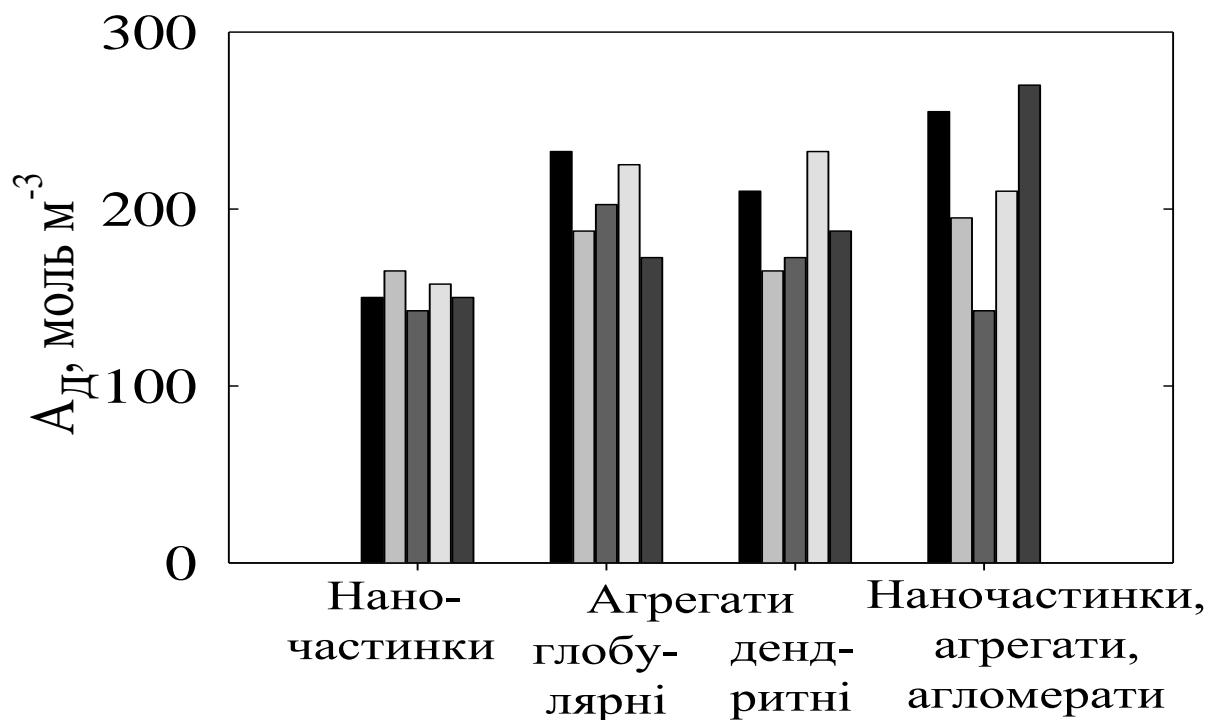
α та K – відповідно ступень та константа протонування $-\text{OH}$ груп модифікатору

У сильноосновному іоніті константа ступеню протонування OH груп неорганічного модифікатору наближується до 1

Відтворюваність сорбційних властивостей

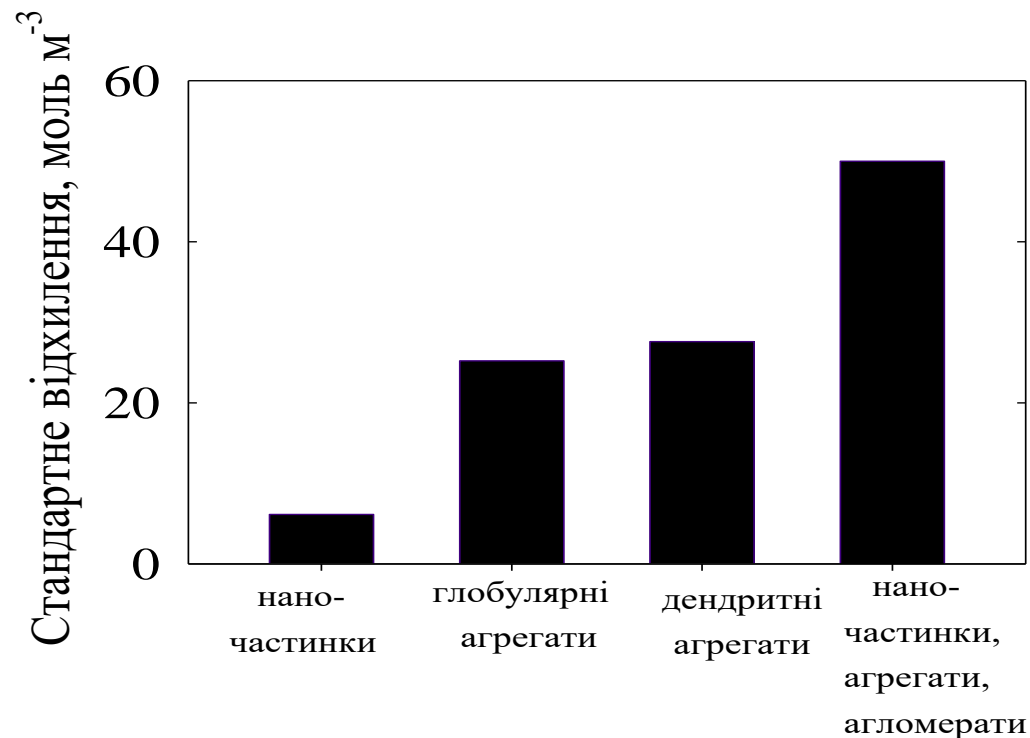
Ємність до проскоку

(дані для різних однотипних зразків)



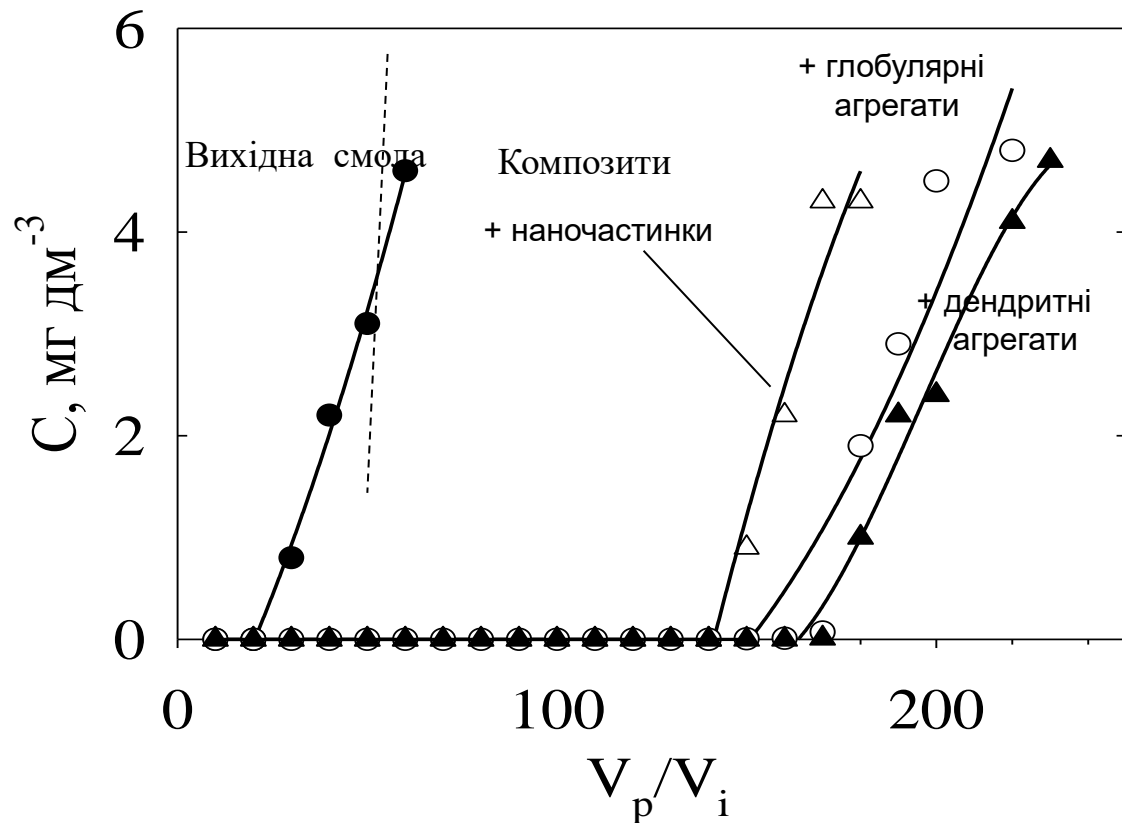
Різні кольори стовпчиків означають повторні синтези (ресинтези) композитних сорбентів

Стандартне відхилення

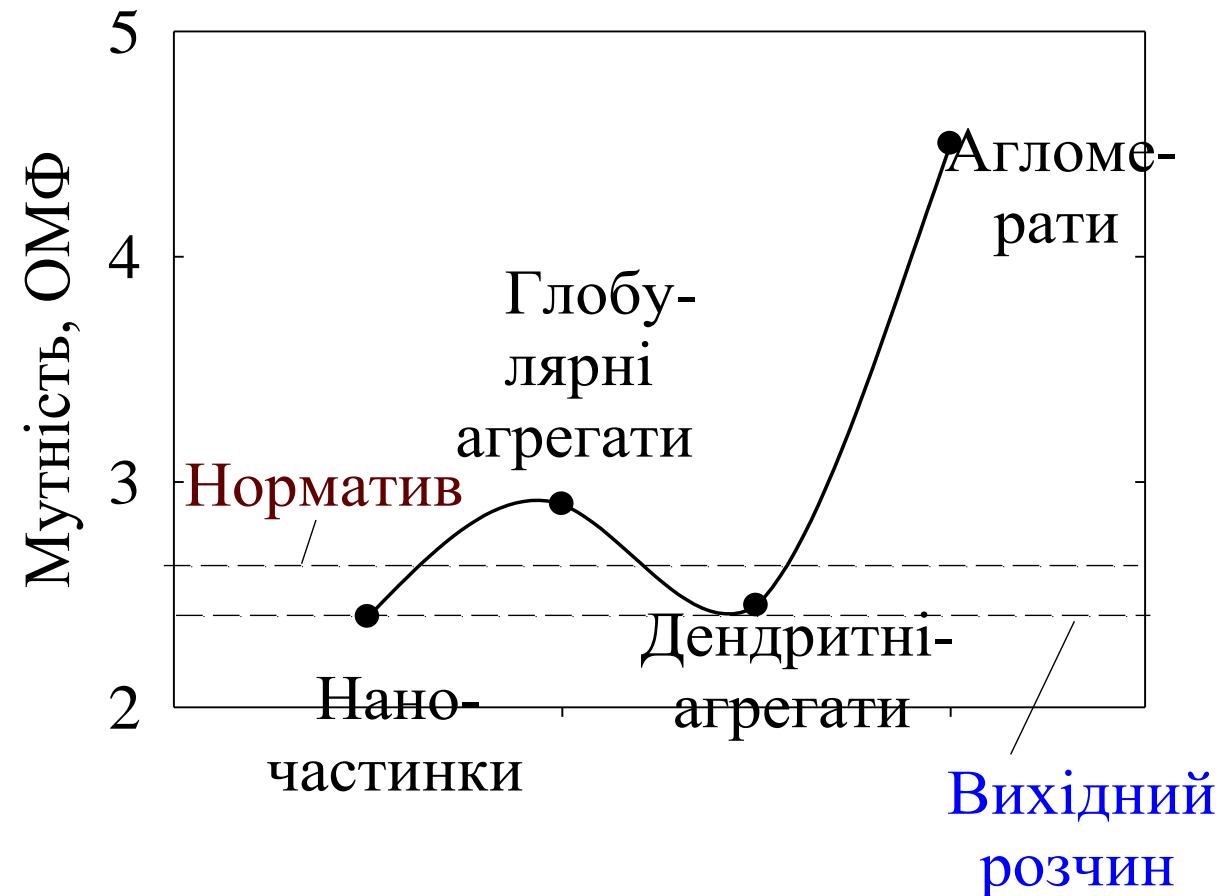


Практичне застосування орґано-неорґанічних іонітів

Видалення токсичних іонів (H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-})) з води у динамічному режимі

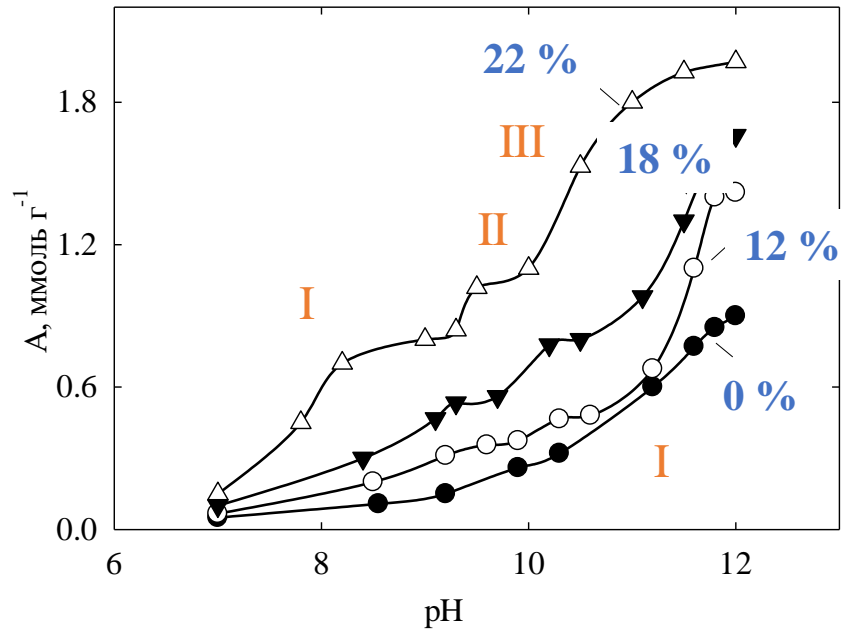


Мутність води на виході з колонки

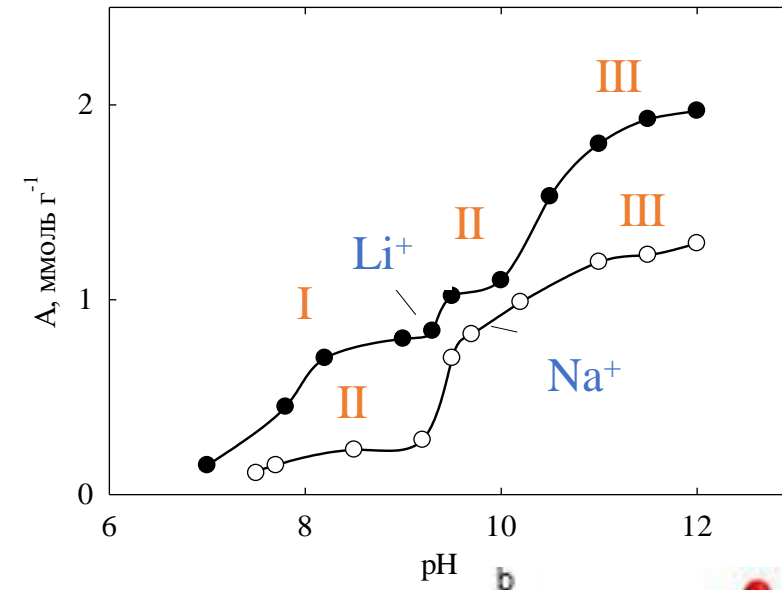


Сорбційні властивості композитів для сорбції літію

Вплив вмісту шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на сорбцію іонів Li^+



Сорбція іонів Li^+ та Na^+ зразком, що містить $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$



Методми ЯМР ^6Li спектроскопії

встановлено:

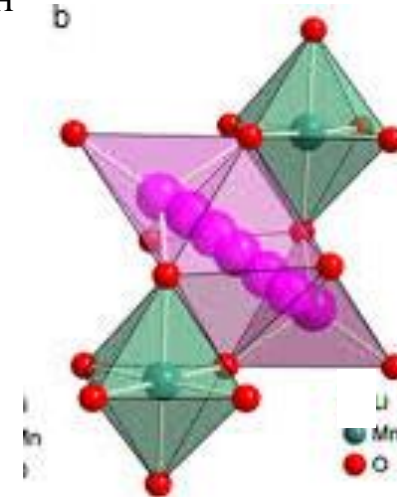
півхвиля I відповідає інтеркаляції,

півхвиля II – адсорбції на нанокристалітах шпінелі,

півхвиля III – адсорбції на нанокристалітах анатазу або рутилу.

Залежність обмінної ємності від pH –
Іонообмінний механізм адсорбції

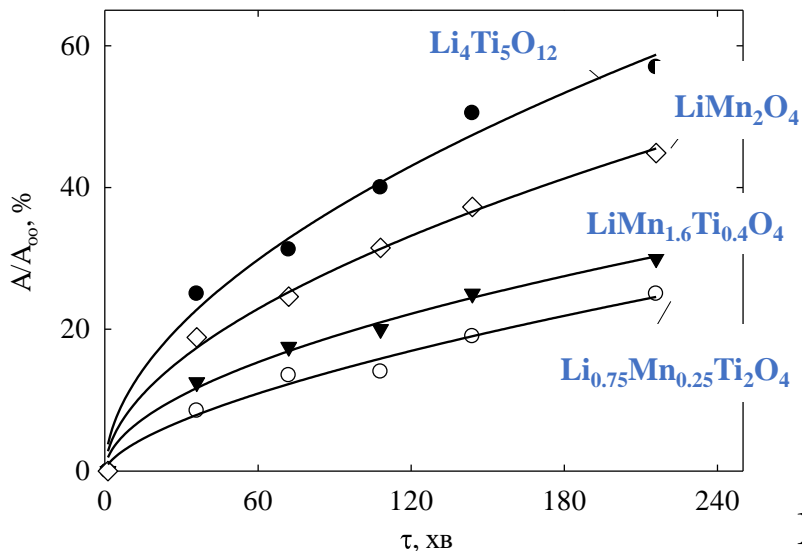
- Li
- Ti
- O



Швидкість сорбції та регенерації композитів для сорбції літію

Перебіг сорбції іонів Li^+ з низькоконцентрованих розчинів

Оригінальні дані



$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - 23.6%
 LiMn_2O_4 - 13%
 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ - 40.9%
 $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ - 40.7%

$$\ln(A_\infty - A) = \ln A_\infty - k_1 \tau$$

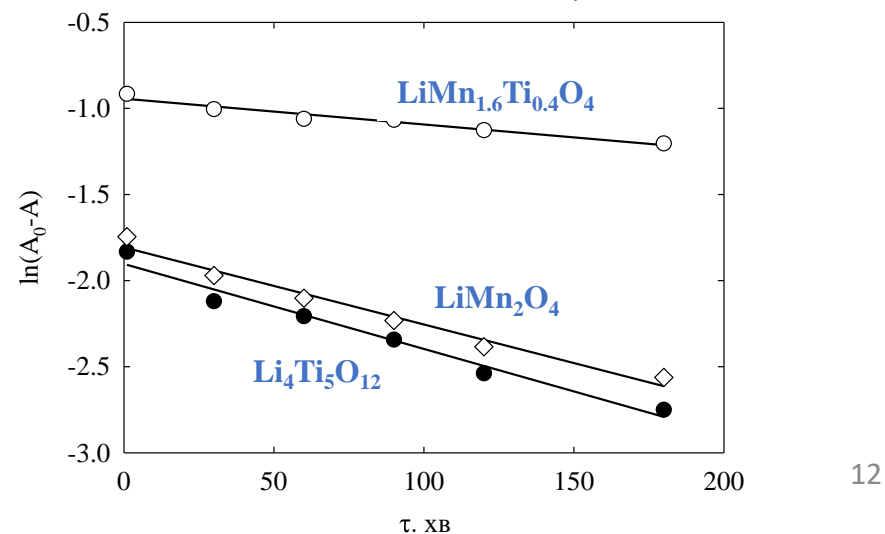
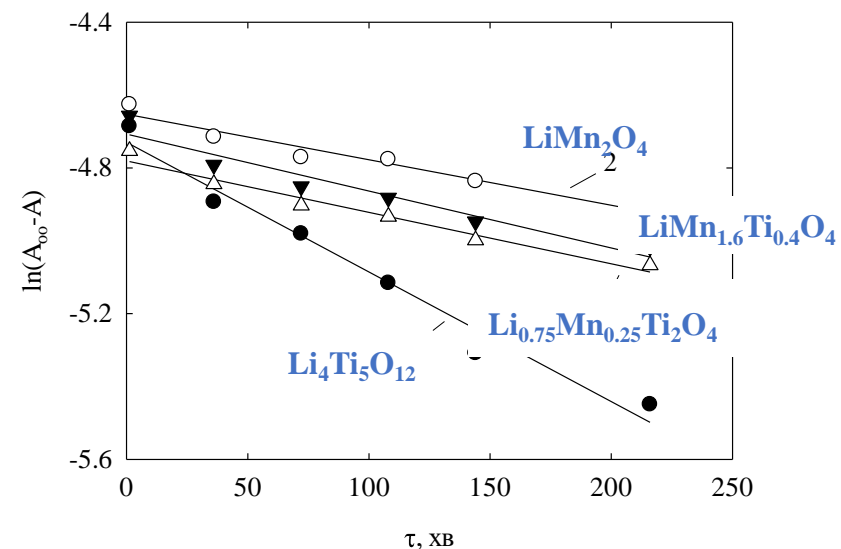
Перебіг десорбції іонів Li^+

$$\ln(A_0 - A) = \ln A_0 - k_1 \tau$$

Оптимальний склад регенеруючого розчину – 1 М HNO_3 .
 У цьому середовищі відбувається повна десорбція та не руйнуються сорбенти.

Час досягнення рівноваги сорбції та десорбції – 15-40 год
 в залежності від вмісту шпінелі.

Застосування кінетичної моделі псевдопершого порядку



Багаторазове використання сорбентів на літій

$\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ 7 циклів

Цикл	Сорбція, A/A ₁ , ммоль г ⁻¹	Десорбція			
		A, ммоль г ⁻¹	Концентрація розчину, ммоль дм ⁻³		
			Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
1	1.00	0.003	2.6	11.6	2.6
2	1.03	0.001	5.4	23.2	5.5
7	0.71	0.010	20.5	74.3	19.4
Після промивання свіжоприготовленим розчином HNO₃					
1	1.02	0.002	2.8	11.1	2.8

$[\text{Na}^+]/[\text{Li}^+]$ у морській воді – 18000

$[\text{Na}^+]/[\text{Li}^+]$ в елюаті – 4

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 10 циклів

Цикл	Сорбція, A/A ₁ , ммоль г ⁻¹	Десорбція			
		A, ммоль г ⁻¹	Концентрація розчину, ммоль дм ⁻³		
			Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
1	1.00	0	0.47	5.34	0.47
2	1.01	0.001	0.96	10.92	0.96
10	0.99	0	5.85	66.93	5.85

LiMn_2O_4 10 циклів

Цикл	Сорбція, A/A ₁ , ммоль г ⁻¹	Десорбція			
		A, ммоль г ⁻¹	Концентрація розчину, ммоль дм ⁻³		
			Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
1	1.00	0	1.13	5.34	0.17
2	1.00	0.001	2.31	10.92	0.36
10	0.98	0	13.94	66.93	2.17

Композиційні сорбенти для вилучення літію:

1. Вперше розроблено метод спрямованого формування мезопор-нанореакторів певного об'єму в ксерогелях неорганічних сорбентів, який передбачає дегідратацію гідрогелей за участю органічних неполярних розчинників. Запропоновано метод синтезу титан-марганцевих оксидних сорбентів, основою якого є окисно-відновна взаємодія між TiCl_4 та KMnO_4 . Застосовано підхід, який дозволяє отримувати наноконізити TiO_2 з попередньо сформованою шпінеллю LiMn_2O_4 . Визначено склад наноконізитів (13 % шпінелі), який дозволяє отримувати сорбент з оптимальним поєднанням функціональних властивостей: крупнодисперсністю та значною сорбційною ємністю за іонами Li^+ (1.8 ммоль г^{-1}) у нейтральному середовищі. Зменшення вмісту шпінелі призводить до погіршення селективності, а при більшому її вмісті утворюються дрібнодисперсні сорбенти.
2. Удосконалено метод синтезу Li-титанової та Li-титан-марганцевої шпінелі безпосередньо у нанореакторах ксерогелів. Метод передбачає взаємодію луку з оксидами при підвищеній температурі. Визначено фазовий склад утворених композиційних сорбентів та розмір первісних нанокристалітів (9-34 нм). Встановлено кореляцію між кількістю шпінелі та об'ємом нанореакторів: ця залежність апроксимується ступеневою функцією. В залежності від складу, вміст шпінелі варіюється від 22 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) до 40.9 ($\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$) %. Показано, що збільшення вмісту $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ у сорбенті з 12 до 22 % призводить до зростання сорбційної ємності за іонами Li^+ у 3-5 разів при рН 7-8. Функцію зв'язуючого виконує анатаз (титанові сорбенти) або рутил (титано-марганцеві сорбенти). Завдяки зв'язуючому сорбенти можуть бути отримані у вигляді великих механічно міцних гранул (до 1-1.5 мм).

Композиційні сорбенти для вилучення літію:

3. Показано, що сорбція іонів Li^+ з однокомпонентних розчинів на композиційних сорбентах відбувається за рахунок інтеркаляції до фази шпінелі та адсорбції на нанокристалітах TiO_2 та шпінелі, а вилучення з розчинів іонів Na^+ тільки за рахунок адсорбції. Адсорбція іонів на поверхні наночастинок відбувається за іонообмінним механізмом і включає утворення недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. Протиіон у такій парі вже не може обмінюватися на інший іон, а залежність електропровідності сорбентів від концентрації протиіонів у твердій фазі є нелінійною. Утворення пар фіксований іон-протиіон є додатковим чинником, що забезпечує селективність сорбентів та спричиняє енергетичну неоднорідність сорбційних центрів, про що свідчить апроксимація ізотерм адсорбції рівнянням Тьомкіна.

4. При дослідженні сорбції з двокомпонентних Li -вмісних розчинів вперше встановлено, що одно- та двозарядні іони зменшують сорбцію Li^+ у послідовності: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Цей ряд є зворотним послідовності констант дисоціації відповідних основ. Таким чином, при вилученні іонів Li^+ з води рекомендується попереднє видалення іонів жорсткості, які утворюють найменш розчинні основи. При сорбції з морської води, де співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ становить 5.5×10^{-5} , для шпінельвмісних сорбентів ця величина досягає 0.14-0.25.

Композиційні сорбенти для вилучення літію:

5. Встановлено, що швидкість сорбції іонів Li^+ на шпінельвмісних сорбентах та швидкість регенерації останніх описуються кінетичним рівнянням псевдопершого порядку. У цьому випадку хімічна взаємодія полягає в утворенні та руйнуванні недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. В залежності від вмісту шпінелі в сорбенті, рівновага сорбції та десорбції досягається за 15-40 год. Показано, що застосування 1 М розчину HNO_3 для регенерації не призводить до вимивання шпінелі із сорбентів, при цьому досягається повна десорбція іонів. Встановлено, що сорбцію-регенерацію можна здійснювати багаторазово, а регенеруючий розчин використовувати протягом 7-10 циклів для досягнення максимально можливої концентрації іонів Li^+ .

6. Розроблено метод переробки елюату, який утворюється при регенерації сорбентів. Метод включає нейтралізацію елюату аміаком, випарювання, виділення карбонату літію та суміші солей нітратів і карбонатів K^+ та Na^+ . Цю суміш можна використовувати як мінеральне добриво для кислих ґрунтів. Запропоновано інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до зворотноосмотичного опріснення морської води або шахтних вод. Іншим шляхом є поєднання сорбції та електродіалізу. На відміну від відомих електродеіонізаційних процесів, запропоновано розташування сорбенту у відділеннях концентрування електродіалізного апарату. При цьому співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ у сорбенті досягає 4-14, для морської води це співвідношення становить 5.5×10^{-5} .

Композиційні сорбенти для вилучення арсенат- та хромат-іонів

Ще одна важлива наукова задача – встановлення впливу морфологічних особливостей інкорпорованих частинок гідратованих оксидів багатовалентних металів на сорбційні властивості аніонообмінних полімер-неорганічних композитів. Встановлено, що композити, які містять неагреговані наночастинки, виявляють підвищену спорідненість до токсичних аніонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) та HCrO_4^- у порівнянні з окремими компонентами. Ці іоніти характеризуються також високою рухливістю сорбованих іонів. Запропоновано застосовувати такі іоніти для видалення токсичних аніонних компонентів з розбавлених розчинів з використанням як традиційного іонного обміну, так і електромембранного розділення.

1. Вперше розроблено та експериментально верифіковано теоретичний підхід, який дозволяє спрямовано регулювати розмір інкорпорованих частинок в пористих основах. Основою такого підходу є рівняння Оствальда-Фрейндліха, адаптоване до формування гідратованих оксидів багатовалентних металів в аніонообмінних полімерах. Модифіковане рівняння враховує розчинність неорганічної складової, обмінну ємність полімеру, концентрацію та кількість реагентів тощо. Неагреговані наночастинки, серед яких домінують утворення розміром 2 нм, стабілізовані стінками гідрофільних пор полімеру. Такі частинки формуються при осадженні найменш розчинних гідратованих оксидів цирконію та стануму. Більш розчинні сполуки феруму та титану утворюються у гідрофобних порах у вигляді агрегатів наночастинок, розмір яких становить декілька десятків нанометрів. При одночасному осадженні формуються двофазні утворення: частинки менш розчинного оксиду знаходяться всередині частинок більш розчинного. Для надання композитам покращених сорбційних властивостей запропоновано регулювання пористої структури полімерної основи під впливом інкорпорованих частинок, а також збільшення кількості неорганічної складової у полімері.

Композиційні сорбенти для вилучення арсенат- та хромат-іонів

2. Із застосуванням порометричного методу вперше встановлено, що неагреговані наночастинки гідратованого діоксиду цирконію блокують гідрофільні пори полімерної основи. При цьому зменшується внесок до загальної пористості гідрофільних пор, розмір яких становить 2-4 нм. Це призводить до збільшення швидкості переносу протиіонів: електропровідність Cl-заміщеної форми немодифікованої смоли становить 0.01, а композиту – 0.038 Ом⁻¹ м⁻¹. Коефіцієнти дифузії іонів HCrO₄⁻, визначені електромембранним методом, досягають 1.84×10⁻¹² (вихідна смола) та 4.12×10⁻¹² м² с⁻¹ (композит).

3. Виявлено, що композити, модифіковані неагрегованими наночастинками, виявляють підвищену спорідненість до аніонів HAsO₄²⁻ (H₂AsO₄⁻). Наприклад, для матеріалу, який містить гідратований діоксид цирконію, у слабкокислому середовищі коефіцієнт розподілу підвищується з 3200 (немодифікована смола) до 4800 (композит) при вихідній концентрації As(V) у розчині 50 мкг дм⁻³. Іоніти, модифіковані наночастинками, демонструють найбільшу відтворюваність складу та сорбційних властивостей, при багаторазовому використанні сорбентів втрата неорганічної складової не відбувається.

4. Вперше показано, що при осадженні модифікатору з органічного розчинника відбувається реорганізація пористої структури полімеру. У цьому випадку утворюються дендритні агрегати наночастинок, які розташовані у гідрофобних порах. Такі агрегати є осмотичними центрами: вони зумовлюють стискання гідрофільних пор, що призводить до зменшення їх розміру. Внаслідок цього у полімерній складовій формуються додаткові центри селективної сорбції аніонів. Підтвердженням формування таких центрів є відповідність ізотерм сорбції моделі Дубініна-Радущкевича. В результаті утворення суцільної сітки провідності у гідрофобних порах, електропровідність композитів зростає у ≈1.5 рази в порівнянні з полімерним іонітом.

Композиційні сорбенти для вилучення арсенат- та хромат-іонів

5. Встановлено, що іоніти, які містять глобулярні агрегати у гідрофобних порах, в інтервалі рН 2-10 демонструють зростання коефіцієнту розподілу іонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) та HCrO_4^- на порядок у порівнянні з полімерним іонітом. Для композитів ці величини досягають 5000 та 30000 відповідно. Найбільший приріст сорбційної ємності спостерігається при рН 3, за цих умов сорбція арсенвмісних іонів на аніонообмінній смолі вкрай незначною. Вплив модифікатору пояснюється з позиції кислотно-основних властивостей неорганічної складової, інкорпорованої до сильноосновного полімеру. Недоліком таких композитів є низька відтворюваність складу та сорбційних властивостей.

6. Рекомендовано застосування іонітів, модифікованих неагрегованими наночастинками або їх дендритними агрегатами, для очищення води від домішок As(V) . Ємність до проскоку для цих іонітів становить 0.15 та 0.25 ммоль см^{-3} відповідно, а остаточна концентрація As(V) не перевищує ГДК. Іонообмінна обробка води не призводить до появи мутності. Показано, іоніти повністю регенеруються лужним розчином і можуть бути застосовані багаторазово. Композити можна рекомендувати для електродііонізаційного видалення іонів HCrO_4^- з комбінованих розчинів: при напрузі 20 В вдається знизити вміст цього токсичного компоненту до рівня ГДК.