

## Реферат

Циклу робіт «Розробка неорганічних та органо-неорганічних сорбційних матеріалів для селективного вилучення компонентів із водних середовищ» авторів молодшого наукового співробітника Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України Чабан Марії Олександрівни та молодшого наукового співробітника Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України Коломійця Євгена Олександровича для участі в конкурсі на здобуття премії Президента України для молодих учених

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

Роботу присвячено актуальній науковій задачі – дослідженню сорбційних явищ при вилученні іонів літію з водних розчинів за допомогою сорбційних матеріалів. Показано, що композитні матеріали на основі гідратованих оксидів титану та мангану дозволяють селективно вилучати  $\text{Li}^+$  з розчинів із значним сольовим фоном (зокрема, з високим вмістом катіонів натрію, кальцію та магнію). Досліджено кінетичні параметри сорбції і десорбції на отриманих сорбентах. Запропоновано можливість застосування синтезованих матеріалів для вилучення літію у процесах опріснення води.

Отримано крупнодисперсні матеріали для вилучення іонів  $\text{Li}^+$  з морської води, такі сорбенти можуть бути застосовані для наповнення сорбційних колон. Показано, що сорбенти є хімічно стійкими до дії регенеруючого розчину – їх можна використовувати багаторазово, а розчин – протягом 7-10 циклів сорбції-десорбції для досягнення максимальної концентрації іонів  $\text{Li}^+$ . Розроблено спосіб переробки елюату, який утворюється при регенерації сорбентів – кінцевими продуктами є  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , а також суміші солей нітратів і карбонатів K та Na. Цю суміш можна використовувати як мінеральне добриво. Запропоновано інтегрування сорбційного вилучення іонів  $\text{Li}^+$  до зворотноосмотичного

опріснення морської води. 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  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$  у сорбенті досягає 4.8.

Підходи, які полягають у поєднанні деіонізації води та вилученні іонів  $\text{Li}^+$ , можна застосувати й до знесолення шахтних вод та до очищення стоків, які утворюються при переробці літійвмісних мінералів та утилізації літій-іонних акумуляторів.

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  $\text{TiCl}_4$  та  $\text{KMnO}_4$ . Застосовано підхід, який дозволяє отримувати нанокompозити  $\text{TiO}_2$  з попередньо сформованою шпінеллю  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Визначено склад нанокompозитів (13 % шпінелі), який дозволяє отримувати сорбент з оптимальним поєднанням функціональних властивостей: крупнодисперсністю та значною сорбційною ємністю за іонами  $\text{Li}^+$  ( $1.8 \text{ ммоль г}^{-1}$ ) у нейтральному середовищі. Зменшення вмісту шпінелі призводить до погіршення селективності, а при більшому її вмісті утворюються дрібнодисперсні сорбенти.

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  $\text{Li}^+$  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).

Показано, що сорбція іонів  $\text{Li}^+$  з однокомпонентних розчинів на композиційних сорбентах відбувається за рахунок інтеркаляції до фази шпінелі та адсорбції на нанокристалігах  $\text{TiO}_2$  та шпінелі, а вилучення з розчинів іонів  $\text{Na}^+$  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.

При дослідженні сорбції з двокомпонентних  $\text{Li}$ -вмісних розчинів вперше встановлено, що одно- та двозарядні іони зменшують сорбцію  $\text{Li}^+$  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  $\text{Li}^+$  з води рекомендується попереднє видалення іонів жорсткості, які утворюють найменш розчинні основи. При сорбції з морської води, де співвідношення концентрацій іонів  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$  становить  $5.5 \times 10^{-5}$ , для шпінельвмісних сорбентів ця величина досягає 0.14-0.25.

Встановлено, що швидкість сорбції іонів  $\text{Li}^+$  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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{Li}^+$ .

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  $5.5 \times 10^{-5}$ .

Також в роботі розглянуто можливість видалення токсичних арсенат- та хромат-аніонів з водних джерел, зокрема дослідження присвячені встановленню 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  $HAO_4^{2-}$  ( $H_2AsO_4^-$ ) 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.

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 стану. 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.

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  $\sim 0.038 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ . Коефіцієнти дифузії іонів  $\text{HCrO}_4^-$ , визначені електромембранним методом, досягають  $1.84 \times 10^{-12}$  (вихідна смола) та  $4.12 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  (композит).

Виявлено, що композити, модифіковані неагрегованими наночастинами, виявляють підвищену спорідненість до аніонів  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ). 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<sup>-3</sup>. Іоніти, модифіковані наночастинами, демонструють найбільшу відтворюваність складу та сорбційних властивостей, при багаторазовому використанні сорбентів втрата неорганічної складової не відбувається.

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-Радушкевича. В результаті утворення суцільної сітки провідності у гідрофобних порах, електропровідність композитів зростає у  $\approx 1.5$  рази в порівнянні з полімерним іонітом.

Встановлено, що іоніти, які містять глобулярні агрегати у гідрофобних порах, в інтервалі рН 2-10 демонструють зростання коефіцієнту розподілу іонів  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) та  $\text{HCrO}_4^-$  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.

Рекомендовано застосування іонітів, модифікованих неагрегованими наночастинками або їх дендритними агрегатами, для очищення води від домішок  $\text{As(V)}$ . Ємність до проскоку для цих іонітів становить 0.15 та 0.25 ммоль см<sup>-3</sup> відповідно, а остаточна концентрація  $\text{As(V)}$  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 електродеіонізаційного видалення іонів  $\text{HCrO}_4^-$  з комбінованих розчинів: при напрузі 20 В вдається знизити вміст цього токсичного компоненту до рівня ГДК.

**Публікації.** За матеріалами роботи опубліковано 19 статей у фахових виданнях (з них 11 індексуються у міжнародних наукометричних базах) та 28 тез доповідей.

м.н.с., к.х.н. Чабан М.О



м.н.с., к.х.н. Коломієць Є.О.

