

СОРБЦІЙНІ ТА ІОНООБМІННІ МЕТОДИ ВИЛУЧЕННЯ БОРУ З ПРИРОДНИХ ТА СТІЧНИХ ВОД (ОГЛЯД)

У статті проаналізовано сучасний стан проблеми використання сорбційних та іонообмінних технологій для вилучення бору з артезіанської, мінеральної та морської води, ропи і розсолів. Розглянуто стан борат-іонів у водних розчинах у порівнянні зі станом похідних бору у фазі сорбенту. Порівнюються процеси сорбції боратів іонообмінними смолами, борспецифічними іон-селективними і неорганічними сорбентами. В окремому розділі розглянуто праці, присвячені іонообмінному розділенню ізотопів бору ^{10}B і ^{11}B .

1. Вступ

1.1. Бор у довкіллі

Бор належить до гостродефіцитних елементів, а його вміст у земній корі становить усього 3-10 % від її маси. Зустрічається цей елемент тільки у вигляді кисневмісних сполук (солей борної і поліборних кислот з натрієм, калієм, кальцієм, магнієм або залізом), що утворюють понад 80 мінералів. Сліди бору наявні в більшості ґрунтів, а вміст бору в морській воді становить кілька мільйонних часток. Незважаючи на те, що концентрація бору в морській воді порівняно незначна (8-9 мг/л B_2O_3 - у чорноморській воді і 15-16 мг/л B_2O_3 - в океанічній воді), запаси його у Світовому океані практично необмежені ($2,2 \cdot 10^{13}$ т B_2O_3) [1]. Підвищена концентрація сполук бору спостерігається у водах соляних джерел, солоних озер, грязьових вулканів, а також у деяких мінеральних водах.

Видобуток сполук бору в основному зосереджений в США, на долю яких припадає близько 90 %, і в Туреччині, що поставляє 8-9 % цієї сировини. Основними виробниками сполук бору є США, Туреччина та Росія, де зосереджені найбільші запаси борвмісної сировини. У 1997 р. виробництво бору в США становило 1,2 млн т і перевищило цей показник на 7,1 % у порівнянні з 1996 р. За цими країнами йдуть Аргентина, Китай, Чилі, Казахстан, Перу, Болівія й Іран [2]. З кожним роком виробництво і споживання борвмісних сполук у світі зростає в середньому на 2,4 %. При цьому збільшується не тільки валовий випуск продукції, а й розширюється її асортимент [3]. Основним джерелом для одержання

бору є борвмісні руди, і лише незначна кількість вихідних продуктів на основі бору добувається з розсолів [3, 4]. Однак останнім часом у зв'язку з обмеженістю рудних запасів бору і погіршенням їхнього якісного складу, а також зі зростанням народногосподарської цінності його сполук інтерес до гідромінеральної сировини, запаси якої практично невичерпні (води морів, океанів, підземні води, побіжні нафтові води, розсоли), значно зріс у багатьох країнах світу. Крім того, гідромінеральна сировина є доступнішою, вона порівняно легко добувається і транспортується. В цілому проблема використання гідромінеральної сировини належить до пріоритетних напрямів сучасної світової науки і технології. Успішна практична реалізація технології виробництва борної кислоти і бури з розсолів озера Сірлз (США) спонукає до інтенсифікації пошукових робіт у цьому напрямку [5].

Відсутність власного виробництва сполук бору в Україні при безперервному збільшенні їхнього споживання і наявності достатнього об'єму гідромінеральної сировини зумовлює актуальність цих досліджень і для нашої країни. Розробка і впровадження технології переробки природних розсолів на товарні борвмісні продукти скоротить у країні їхній дефіцит, що негативно позначиться на народному господарстві, приводячи до скорочення або ж припинення випуску багатьох видів продукції. Зокрема, на Вінницькому виробничому об'єднанні «Хімпром» цілком припинене виробництво дуже необхідного для сільського господарства борсуперфосфату, а також синтетичних миючих засобів з відбілювачем, оскільки значно зросли

в ціні (в основному через транспортні витрати) борна кислота і перборат натрію, що раніше поставлялися з Далекого Сходу (ПО «Бор»).

Дані про вміст бору в різних природних водах України наведені в табл. 1.1 [6].

Звичайно, найперспективнішими в плані переробки на борні сполуки є розсоли Сиваша. Це пояснюється не тільки високим вмістом у них бору. Першочерговий інтерес до цього джерела борвмісних сполук пов'язаний з тим, що воно вже використовується для виробництва іншої хімічної продукції (бромний і содовий заводи в Красноперекіпську), і в цьому випадку добування бору здійснюватиметься в умовах комплексної переробки гідромінеральної сировини, що повинно забезпечити економічність цього процесу [6].

1.2. Борвмісні мінеральні води України

Згідно з Державним стандартом України «Води мінеральні питні» [7] до борних лікувально-столових вод, що виробляються в Україні, віднесені мінеральні води з таким складом (табл. 1.2).

Мінеральний склад борних лікувально-столових мінеральних вод деяких джерел Закарпаття [7] наводиться в табл. 1.3.

Таблиця 1.1

Вміст бору в природних водах України

Джерело	Концентрація бору, мг/л	Дебіт, м³/добу	Орієнтовні ресурси борвмісних вод
Чорне море	2,3		
Азовське море	1,3		
Східний Сиваш	13,0-25,0		
Західний Сиваш	35,0		
Усадочний басейн Сиваша (після осадження хлориду натрію)	77,0		
Крим: джерело Семигорське	199,0		У Кримсько-Керченському регіоні - 16 550 м³ на добу
джерело Сейт-Єлі	420,0		
води грязьових вулканів	485,0		
Карпати: с. Пасіка	500,0	320,0	У Карпатському регіоні - 5815 м³ на добу
с. Вучково	82,0	350,0	
м. Рахів	67,0	35,0	

Таблиця 1.2

Мінеральний склад борних лікувально-столових мінеральних вод, що виробляються в Україні

Назва мінеральної води	Мінералізація, г/л	Вміст, мг/л						
		Катіони			Аніони			H ₃ BO ₃
		Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
Лужанська	3,0-6,5	900-1800	50-200	<25	<10	<50	2000-4500	<140
Лужанська № 7	6,5-9,0	1000-2300	100-200	<50	60-150	<50	3500-6500	50-150
Плосківська	3,5-7,5	900-1800	70-150	<50	100-400	<25	2500-4900	40-130
Поляна Квасова	6,5-12,0	1500-3000	70-150	<50	300-600	<25	4500-8000	100-250
Поляна Купель	7,0-10,5	2000-2800	50-125	<50	150-450	<25	4500-7000	100-250
Свалява	4,0-8,0	900-2000	100-210	<50	70-140	<50	2800-5300	35-100

Таблиця 1.3

Мінеральний склад борних лікувально-столових мінеральних вод деяких джерел Закарпаття

Назва мінеральної води	Мінералізація, г/л	Вміст, мг/л						
		Катіони			Аніони			H ₃ BO ₃
		Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
Санаторій «Поляна» № 3-Р	3,87	2423,6	40,0	21,3	425,5	2,5	5953,6	208,0
Плосківський № 59	4,42	1149,5	44,0	29,1	177,3	5,0	3019,5	154,0
Оленівський № 30-П	11,36	3179,6	28,0	38,9	567,4	2,0	7740,9	212,8
Санаторій «Сонячне Закарпаття» № 10-Р	10,61	2898,9	88,0	7,2	531,9	5,7	7076,0	182,0
Свалявський № 26	3,83	1564,8	4,0	31,5	106,4	6,0	4132,7	168,0
Нелипинський № 21	3,09	719,3	88,0	21,8	31,9	4,0	2226,5	110,0
Полянський № 4-П	9,96	2739,9	36,0	26,7	496,4	10,0	6649,0	187,6
Пасікський № 1-П	22,73	6292,5	24,0	145,9	1666,6	143,1	14457,0	530,0
Комарівський № 2-ТУ	27,09	7669,7	4,0	14,5	1205,6	617,0	17583,0	196,0
Санаторій «Квітка Полонини» № 7-Р	8,02	2203,6	4,0	9,7	141,8	30,4	5627,0	140,0
Лужанський № 3-РЕ	4,44	1078,4	100,0	21,8	53,2	10,0	3172,0	128,6

1.3. Застосування

Сполуки бору мають велике народногосподарське значення. Важко назвати таку галузь людської діяльності, де б тією чи іншою мірою вони не використовувалися. За багатогранністю і масштабами застосування з усіх елементів періодичної системи бор поступається тільки вуглецю. Його справедливо називають елементом якості й ефективності, оскільки впровадження сполук бору в різні галузі господарства істотно поліпшує якість і споживчі властивості продукції: сталі, скла, будівельних матеріалів, добрив, товарів побутової хімії. Бор і його сполуки відіграють важливу роль у тонкому хімічному синтезі та при розробці нових матеріалів з унікальними властивостями [3]. Сполуки бору порівняно давно застосовуються в багатьох галузях, у тому числі в медицині як компоненти лікарських препаратів, у скляній промисловості - для виготовлення оптичного і хімічно стійкого скла та скловолокна, як компоненти полив і для додання більшої міцності емалям. Похідні бору також знайшли застосування при виготовленні теплоізоляційних і надтвердих матеріалів, мила, миючих засобів, як добавки в електролітичні ванни при нікелюванні, у текстильній, шкіряній, парфумерній, деревообробній, гумовій і лакофарбовій промисловості. Бор використовують для захисту від нейтронів і в регулюючих пристроях атомних реакторів (застосовується борвмісна сталь). Для підтримки балансу нейтронів у системах первинного охолодження водяних реакторів високого тиску використовують великі об'єми водних розчинів борної кислоти.

Нетривіальний підхід до лікування пухлин мозку заснований на використанні ізотопу ^{10}B . Сам ізотоп не радіоактивний, але він має надзвичайну здатність захоплювати нейтрони. Сполуки бору погано проникають через гематоенцефалітичний бар'єр, але в пухлинах цей бар'єр порушений, і тому вони накопичуються в злоякісній тканині, як було вперше показано Крюгером (1955) у дослідках на мозку мишей [9]. При опроміненні нейтронами атоми ^{10}B їх захоплюють і розпадаються з випромінюванням альфа-частинок, що мають у 100 млн разів більшу енергію, ніж нейтрони. Нормальна тканина мозку не ушкоджується ні нейтронами, ні альфа-частками в зв'язку з тим, що довжина пробігу останніх у тканинах становить близько 10 мкм.

У цьому випадку бор застосовується для лікування хворих у вигляді карборану - циклічної сполуки, що має формулу $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}$. Для підвищення спорідненості карборану до білка до нього приєднують дві меркаптогрупи. У зв'язку з тим, що в природній борній кислоті всього 19,8 % ^{10}B (а в основному ^{11}B), для терапевтичних цілей її доводиться додатково збагачувати. Через годину після введення препарату кризь відповідно розташова-

ний отвір у черепі направляють пучок нейтронів з атомного реактора. Вперше у клініці цей метод застосували в Tokyo (Hatanaka, Sano, 1973) [10].

1.4. Медико-токсикологічні аспекти застосування сполук бору

Бор поряд з літієм, стронцієм, барієм та фтором відноситься до другого класу токсикологічної небезпечності [11]. Відповідно до нормативів Всесвітньої організації охорони здоров'я ГДК сполук бору в питній воді не повинна перевищувати 0,3 мг/л. У деяких країнах, наприклад Японії, допустимий рівень вмісту бору в питній воді ще нижчий і становить 0,2 мг/л [12]. Вплив токсичних сполук бору (боратів і борної кислоти) на тварин і людину було досліджено лабораторією фірми Procter and Gamble (Бельгія). У цій праці показано, що максимально допустима кількість бору, який надходить в організм з їжею, водою й іншими напоями, не повинна перевищувати 19,2 мг за добу [13].

Міністерство охорони здоров'я СРСР за рекомендацією Фармакологічного комітету у 1987 р. «...заборонило використання борної кислоти як антисептичного засобу для дітей, у тому числі немовлят, а також для жінок у період вагітності і лактації в зв'язку з її низькою активністю і високою токсичністю» [14]. Використання борної кислоти для внутрішнього прийому було заборонено ще наприкінці минулого століття.

Борна кислота діє на мікроби не вибірково, як антибіотики, а на всіх відразу (крім споруутворюючих). Невибірковість дії іону бору на мікроби обумовлюється тим, що він є так званою загальноклітинною отрутою.

При отруєнні борною кислотою в першу чергу вражається шлунково-кишковий тракт із болями в животі, блювотою і проносом, потім шкіра, на якій з'являється висип, згодом нирки, що можуть взагалі перестати працювати, і, нарешті, центральна нервова система. Її ураження виявляється спочатку в збудженні з ознаками запалення мозкових оболонок і судомами, а потім у паралічі.

Однак підступність борної кислоти в першу чергу полягає не в отруйності як такої. Основна небезпека застосування цього препарату зумовлюється його надзвичайно повільним виведенням з організму і відсутністю протиотрути. При здорових нирках у дорослої людини за 5 діб виводиться всього 20 % бору. Відсутність подразливої дії дає змогу застосовувати борну кислоту у вигляді мазей, порошоків, крапель і примочок. При цьому багатьом невідомо, що борна кислота всмоктується навіть з неушкодженої шкіри, а всмоктавшись, тривалий час зберігається в крові. Повторні застосування навіть дуже малих кількостей мазей призводять до того, що вміст бору в організмі поступово підвищується, поки не досягне критичного рівня. Для грудних дітей, особливо немовлят,

характерна відносна функціональна недостатність нирок, саме тому застосування борної кислоти в цьому віці є особливо небезпечним.

Поштовхом до перегляду ставлення до борної кислоти стало масове отруєння малят першого року життя в Англії. У 1983 р. одна з фармацевтичних фірм почала виготовляти спеціальний солодкий сироп для сосок-пустушок. Як консервант була використана борна кислота. Через деякий час після початку продажу сиропу до лікарні почали поступати діти з незрозумілим захворюванням. З великими труднощами вдалося встановити, що це було отруєння борною кислотою. Виведення бору з організму дітей розтяглося на 2 місяці. В даний час використання борної кислоти для лікування дітей у багатьох країнах заборонено.

Зокрема для борних кислот характерний вплив на пептидази за рахунок стабільності тетраедричної структури, утвореної гідроксильними групами, що робить їх аналогами нестабільних інтермедіатів, які утворюються при гідролізі пептидного зв'язку. Наприклад, гідратований аніон фенілетан-2-борної кислоти специфічно діє на хімотрипсин, тому що необхідною умовою для субстрату хімотрипсину служить наявність ароматичного ядра в бічному ланцюзі [15].

1.5. Застосування сполук бору в сільському господарстві. Бор і охорона навколишнього середовища

Внесення невеликих кількостей бору в ґрунт істотно підвищує врожайність багатьох культур, у т. ч. кукурудзи, льону, тютюну, цукрового буряку, кормових коренеплодів тощо [16]. Деякі сполуки бору виявилися дуже ефективними як фунгіциди. Як мікродобриво бор за своєю ефективністю займає перше місце серед інших мікроелементів. Бор сприяє засвоєнню рослинами кальцію, важливого кофактора ферментів і компонента клітинних оболонок [16], маючи вирішальний вплив як на нормальний розвиток рослини в цілому, так і на приріст врожаю деяких, особливо сприйнятливих до бору, сільськогосподарських культур. Внесення борвмісних добрив у ґрунт підвищує врожайність цукрових буряків в 1,5 раза, а також збільшує вміст цукру в них на 2 %; він значно поліпшує кількісні та якісні показники овочівництва.

Та незважаючи на те, що бор є важливим мікроелементом у живленні вищих рослин, було показано [17], що перевищення величин концентрації бору 0,5-2,0 мг/л в іригаційних водах при їхньому тривалому вживанні може згубно впливати на вегетацію як плодових, так і овочевих культур.

У даний час немає простих методів вилучення бору зі стічних вод. Показано, що вилучення бору звичайною біологічною обробкою, хімічною коагуляцією з вапном, додаванням солей заліза (II) чи алюмінію є неефективним [17]. Найперспектив-

нішими методами видобування бору з концентрованих водних розчинів є сорбція неорганічними й органічними сорбентами, а також електромембранна обробка з використанням іонообмінних мембран. У деяких випадках використовується екстракція сполук бору [18].

1.6. Сорбційне вилучення сполук бору

Слід зазначити, що сорбція похідних бору досліджена набагато менше, ніж сорбція інших катіонів і аніонів. У літературі відсутній порівняльний аналіз сорбції боратів на різних сорбентах, недостатньо проаналізовані такі фактори, як концентрація боратів у розчині, будова борат-іонів у розчині й у фазі сорбенту, вплив іонного оточення в розчині і природи сорбенту на величину сорбції бору.

Сорбційне вилучення сполук бору досліджувалося як на іонообмінних смолах [19-22] і неорганічних [23-26] іонітах, так і на специфічних відносно бору іонообмінниках [21, 27, 28].

Дослідження сорбції боратів було проведено на таких іонообмінних смолах: АВ-17 [19], АВ-17-8, АВ-29, АН-2Ф, АН-31 [20], ЭДЭ-10П [20, 21], Amberlite CG-400-I [22], Duolite ES 371 [23], Diaion WA21, WA30, WA10, PA3 12, SA20A, і PK224 [24].

Серед неорганічних аніонообмінників для сорбції борат-іонів були запропоновані: гідроксид магнію, аніонообмінник типу МНГ - змішаний гідроксид магнію, нікелю [25, 26], гідратований оксид цирконію [27], гідроксиди і гідратовані оксиди рідкоземельних елементів [28].

Специфічними на бор іон-селективними сорбентами є: Полібор-2 [20], СБ-1 [20, 29, 30], N-метил-D-глюкозиламінна смола (МГС, Amberlite XE-243) [31, 32], Diaion CRB 02 [33, 34], хітозан, модифікований сахарами [23].

Особливий інтерес, на наш погляд, становлять дослідження, присвячені іон-обмінному розділенню ізоотопів бору ^{10}B / ^{11}B . Отримуваний у такий спосіб збагачений ізоотоп бор-10 має велике значення в ядерній енергетиці [24, 32, 35] і медицині [36, 37]. Розділення ізоотопів бору здійснювалося на аніонообмінних смолах, таких як Amberlite CG-400-I [22], Diaion WA21, WA30, WA10, PA3 12, SA20A, і PK224 [24] і специфічних на бор іон-селективних сорбентах типу МГС [32, 35].

Дослідження сорбції бору проводилося як методом обмеженого об'єму [30, 32], так і динамічними методами [24-26, 29, 31].

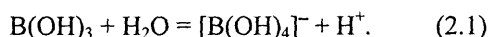
Застосуванню електромембранних процесів для вилучення і очищення кисневмісних сполук бору, наскільки нам відомо, присвячено лише кілька досліджень [38, 39]. Опубліковані також одиничні праці з регулювання концентрацій сполук бору і з його вилучення зі стоків із застосуванням іонообмінних мембран; ці праці орієнтовані на вивчення полегшеного переносу бору при діалізі [40-42].

2. Стан борат-іонів у водних розчинах

Для того, щоб зрозуміти специфічні особливості адсорбції борат-іонів різноманітними адсорбентами, необхідно в першу чергу проаналізувати стан борат-іонів у водних розчинах у порівнянні зі станом похідних бору у фазі сорбенту.

H_3BO_3 – дуже слабка кислота ($K_i = 7,3 \cdot 10^{-10}$).

Вона є акцептором іонів OH^- ; у розчинах відбувається взаємодія:



Однак рівновага (2.1) має місце без реакцій утворення поліборат-іонів, що ускладнюють процес, тільки за умови, якщо сумарна концентрація сполук бору менша, ніж 0,01 моль/л [43], у цьому випадку $pK_i = 9,22$. Залежність розподілу іонних і нейтральних часток борної кислоти від рН у водних розчинах при температурі 25 °С і сумарних концентраціях H_3BO_3 менших за 0,01 моль/л представлена на рис. 2.1.

Залежно від температури, рН і концентрації бору у водних розчинах, крім молекул борної кислоти, можуть утворюватися такі частки: одно- або двозарядні іони моно-, ди-, три-, тетра- і пентаборатів [42]. Які частки утворюються насправді, залежить від іонного оточення в розчині [44].

Правила утворення іонів поліборних кислот можна сформулювати таким чином:

1. Атоми бору можуть існувати в тригональній і тетрагональній координації, причому перші є нейтральними, а другі мають заряд (–1).

2. Базова структура поліборатів – шестичленне кільце з атомами бору і кисню, що чергуються.

3. Для забезпечення стійкості кільце повинно містити один або два атоми бору з тетраедричною координацією.

4. Дискретні структури борат-аніонів можуть бути утворені поєднанням двох кілець через тетраедричний атом бору.

5. Ланцюгові поліаніони формуються з одиничних кілець при повторній дегідратації гідратованих боратів.

Беручи до уваги дані робіт [43, 45], із застосуванням зазначених правил, можна вважати, що у водних розчинах найбільш стійкими будуть структури, зображені на рис. 2.2.

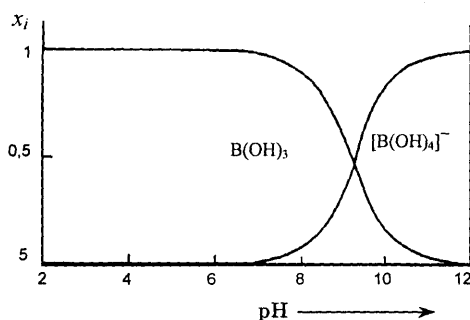


Рис. 2.1. Залежність гідратації борної кислоти від рН водного розчину при 25 °С і сумарних концентраціях H_3BO_3 менших ніж 0,01 моль/л (x_i – мольна частка)

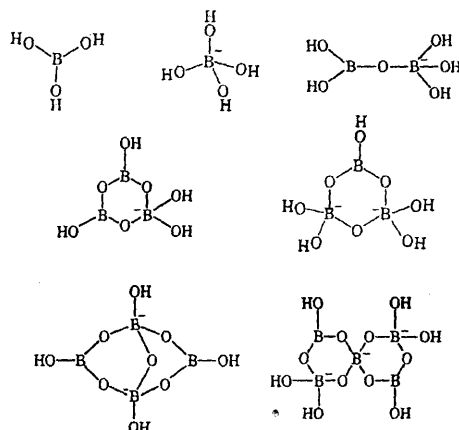
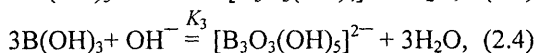
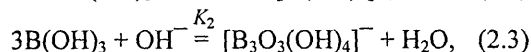
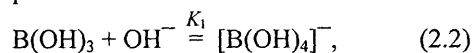


Рис. 2.2. Структури похідних борної кислоти

Просторова структура $\text{B}(\text{OH})_3$ у водному розчині тригональна площина, а іон $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ має тетрагональну будову [46, 47].

У праці [48] показано, що поліборат-іони $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ і $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ мають циклічну будову і включають тригональну площину й тетрагональну групи. $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ складається з двох тригональних і однієї тетрагональної групи, а $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ – з однієї тригональної і двох тетрагональних груп, які в обох випадках зв'язані трьома спільними атомами кисню (див. рис. 2.2).

Як показано в праці Інгрі [45], у водних розчинах борної кислоти при 25 °С найімовірнішими є такі кисневмісні сполуки бору: $\text{B}(\text{OH})_3$, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ і $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$. При цьому мають місце такі рівноваги:



де K_1 , K_2 і K_3 – константи стійкості; їх значення при 25 °С дорівнюють $\log K_1 = 5,27$, $\log K_2 = 7,41$, $\log K_3 = 11,67$ відповідно. Розподіл залежностей концентрацій (у мольних частках) від рН-гідратованих іонів у водних розчинах борної кислоти, розрахований для сумарної концентрації бору 0,5 моль/л, з урахуванням значень констант стійкості, вказаних вище, представлений графічно на рис. 2.3.

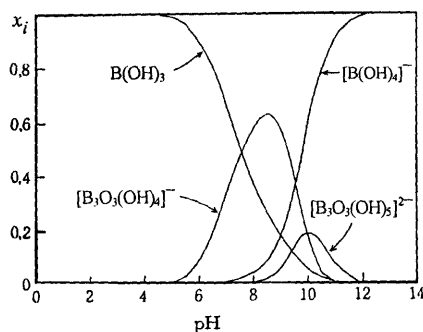


Рис. 2.3. Розрахунок залежностей концентрацій гідратованих іонів для водних розчинів борної кислоти від рН. Сумарна концентрація бору: 0,5 моль/л. Температура – 25 °С (x_i – мольна частка)

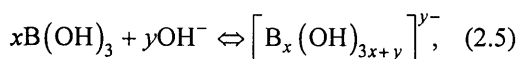
Таблиця 2.1

Термодинамічні параметри реакцій рівноваги борат-іонів (рівняння 2.5) при 298 °К у водних одномолярних розчинах KCl

№	x, y	$[B_x(OH)_{3x+y}]^{y-}$	Борат-іон	ΔH_{298} , ккал/моль	ΔS_{298} , ентропійних одиниць
1	1, 1	$[B(OH)_4]^-$	$[B(OH)_4]^-$	$-10,3 \pm 0,2$	$-12,0 \pm 0,6$
2	2, 1	$[B_2(OH)_7]^-$	$[B_2O(OH)_5]^-$	$-9,2 \pm 1$	$-9,1 \pm 3$
3	3, 1	$[B_3(OH)_{10}]^-$	$[B_3O_3(OH)_4]^-$	$-14,4 \pm 0,3$	$-17,1 \pm 1$
4	4, 2	$[B_4(OH)_{14}]^{2-}$	$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$	-34 ± 6	-55 ± 29
5	5, 3	$[B_5(OH)_{18}]^{3-}$	$[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$	-43 ± 4	-58 ± 14

Як випливає з рис. 2.3, для рН, менших ніж 6, основними іонами є $B(OH)_3$; у діапазоні рН, рівному 7–8 – $B(OH)_3$ і $[B_3O_3(OH)_4]^-$. Для значень рН = 8–9 – $B(OH)_3$, $[B_3O_3(OH)_4]^-$ і $[B(OH)_4]^-$, а якщо рН дорівнює 9–10, – $B(OH)_3$, $[B_3O_3(OH)_4]^-$, $[B(OH)_4]^-$ і $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, для рН, більших ніж 10, основною часткою в розчині буде $[B(OH)_4]^-$.

Термодинамічні параметри реакцій рівноваги борат-іонів у водних одномолярних розчинах KCl:



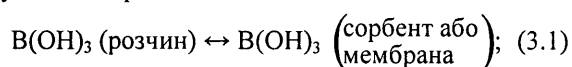
розраховані Месмером й ін. [43] із рН-метричних даних, представлені в табл. 2.1.

Дослідження можливості розділення різних боркисневмісних сполук, характерних для розчинів борної кислоти, з використанням електростатичної іонної хроматографії [49], підтверджують висновки авторів робіт [43, 45]. На нерухомій фазі, що представляє собою покриті міцелами кон'югованої солі жовчної кислоти (CHAPSO) колонку з оберненою фазою, при рН = 6 здійснено розділення таких часток: $B(OH)_3$, $[B(OH)_4]^-$ і $[B_3O_3(OH)_4]^-$.

3. Стан боратів у фазі іонообмінника

Процеси сорбції борної кислоти різноманітними сорбентами та переносу борної кислоти через аніонообмінні мембрани пов'язані з її унікальною властивістю утворювати конденсовані аніони при зростанні концентрації. Перебуваючи у фазі сорбенту або мембрани, бор розподіляється між різними частками: молекулами борної кислоти й аніонами моно- та поліборатів, причому співвідношення між концентраціями різних часток залежить від концентрації борної кислоти в зовнішньому розчині. Виходячи з аналізу результатів робіт [38, 39, 50], можна запропонувати модель «конденсації» борат-іонів, що відповідає таким процесам:

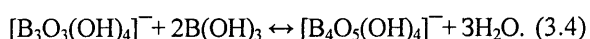
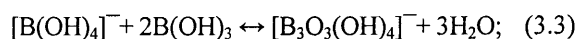
а) проникнення борної кислоти у фазу сорбенту або мембрани:



б) іонізація борної кислоти поблизу активного центру і її приєднання у формі моноборату:



в) конденсація з приєднанням молекул борної кислоти, що приводить до утворення поліборатних аніонів:



Існують деякі розбіжності в уявленнях різних авторів щодо природи поліборатів, які утворюються у фазі іонообмінника при використанні різних матеріалів [19, 38–40, 51, 52]. Наприклад, Томізава [50], досліджуючи сорбцію борної кислоти аніонообмінною смолою, виявив існування у фазі смоли одно- і двозарядних тетра- і пентаборатів, тоді як Пер'є зі співробітниками [38, 39] підтвердили утворення в аніонообмінних мембранах «Ionac 3475XL» і «Morgane ADP/XL4» тільки одностарядних три- і пентаборатів. На думку деяких авторів [38, 39], утворення двозарядних часток $[B_3O_3(OH)_4]^{2-}$ і $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ малоймовірно, оскільки воно вимагає надлишку іонів OH^- .

Згідно з працею [24], основні частки, присутні у фазі аніонообмінної смоли, – це одно- і двозарядні моно- і триборати: $[B(OH)_4]^-$, $[B_3O_3(OH)_4]^-$ і $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, у той час як основний компонент зовнішнього розчину – це борна кислота H_3BO_3 . Автори, що досліджували кінетику сорбції іонів бору з водних розчинів неорганічним аніонообмінником типу МНГ, який має склад $(Mg_{0,55}Ni_{0,45})(OH)_2$ [25, 26, 53], стверджують, що бор поглинається у формі іонів $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$.

Сорбцію борної кислоти мембраною, що перебуває в боратній формі, можна охарактеризувати за допомогою середнього числа n атомів бору, що припадають на одну іоногенну групу; n визначається як співвідношення загальної концентрації бору в мембрані з її повною ємністю. На рис. 3.1 наводиться залежність n від концентрації борної кислоти в зовнішньому розчині для аніонообмінної мембрани «Rhône Poulenc RPA» [40, 42]. Видно, що в цьому випадку експериментальні значення n добре узгоджуються з теоретичною кривою, обчисленою згідно з теорією Томізава [50]. Слід відзначити, що в концентрованих розчинах борної кислоти значення n набагато перевищує одиницю.

Залежність середнього числа n атомів бору на одну іоногенну групу від температури для різних

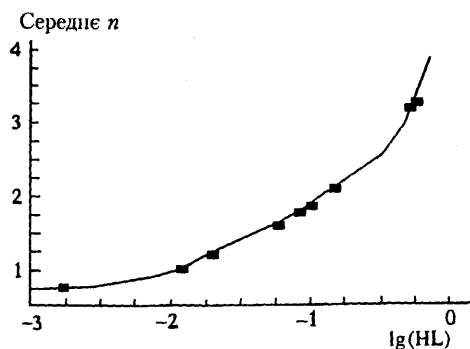


Рис. 3.1. Сорбція борної кислоти аніонообмінною мембраною «Rhone Poulenc RPA» у гідроксильній формі [40]. Залежність середнього числа n атомів бору на одну іоногенну групу від логарифму (молярної) концентрації борної кислоти в розчині в умовах рівноваги. Точки – експериментальні дані; крива – розрахунок за теорією Томізави (прийнято, що утворюються тільки одно- і двозарядні тетра- і пентаборати). Температура – 25 °C

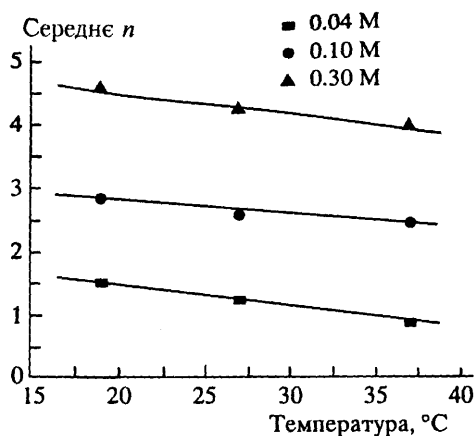


Рис. 3.2. Середнє число n атомів бору, адсорбованих аніонообмінною смолою з розрахунком на одну іоногенну групу, як функція температури для різних концентрацій борної кислоти у зовнішньому розчині (згідно з [58])

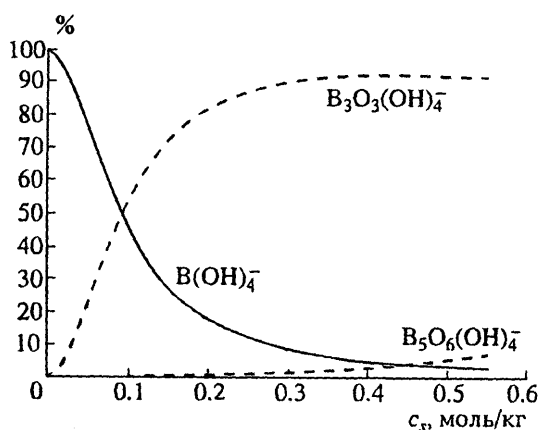


Рис. 3.3. Мольні частки (у відсотках) основних типів боратних іонів у фазі іонообмінника, як функція молярності зовнішнього розчину C_s при 25 °C для мембрани ADP/216

концентрацій борної кислоти в зовнішньому розчині (по [50]) представлена на рис. 3.2. Неважко помітити, що у фазі іонообмінника можуть накопичуватися аніони тетра- і пентаборатів. Збільшення температури сприяє заміні деякої кількості іонів поліборатів на менш складні частки.

Мольні частки (у відсотках) основних типів боратних іонів у фазі іонообмінника, як функція молярності зовнішнього розчину C_s при 25 °C для мембрани ADP/216, представлені на рис. 3.3. Оскільки максимальне значення C_s не повинно перевищувати 0,53 моль/кг, щоб запобігти кристалізації борної кислоти, то частка пентаборатних аніонів є досить низькою.

4. Сорбція сполук бору іонообмінними смолами

Сорбція бору на аніонітах залежить від основності аніоніту, природи іонів, що обмінюються, та рН-середовища. У працях [54, 55] наводяться ряди селективності сильно-, середньо- і слабоосновних аніонітів у OH^- формі до різних аніонів у розчинах відповідних кислот. При розгляді цих рядів звертає на себе увагу низька селективність сильноосновних аніонітів до аніонів слабких кислот (причому селективність стосовно борної кислоти найменша). Відзначено, що селективність слабоосновних аніонітів до аніонів слабких кислот настільки мала, що останні практично не сорбуються з розведених розчинів кислот [56]. Ці обставини зумовили необхідність пошуку селективних борспецифічних сорбентів, що мають підвищену сорбційну ємність стосовно бору.

Одні з перших досліджень розчинів борної кислоти за допомогою іонного обміну були проведені Кешаном зі співробітниками [57, 58]. Ними досліджувалося поглинання бору на аніонітах марок: МГ, ММГ-1, НО, ДН, Н. Ці іонообмінники поглинали до 90% борної кислоти з розчинів, що містили 0,2 % B_2O_3 . При цьому виявилось, що на слабоосновних аніонітах помітне поглинання борної кислоти спостерігається тільки при використанні смоли в гідроксильній чи карбонатній формах [57, 58]. Найбільш ефективне поглинання в той час було досягнуто на сильноосновних аніонітах [51, 59]. Еверест і Попіль досліджували розчини борної кислоти із застосуванням желеподібної, сильноосновної аніонообмінної смоли з четвертинними аміногрупами Amberlite IRA-400 [51]. Виявилось, що з водних розчинів борної кислоти і боратів бор ефективно поглинається в лужній області, тоді як при $pH < 5$ сорбція практично не відбувається. Криві сорбції бору залежно від рН проходять через максимум при $pH = 7,5, 8,0, \text{ і } 8,5$ для концентрацій бору (у перерахунку на елементарний бор) 0,6, 0,4 і 0,2 моль/л відповідно. Отримані ними експериментальні дані дозволили зробити висновок про існування в розчинах боратів різних аніонів ($HB_4O_7^-$, $B_5O_8^-$, $B_4O_7^{2-}$, BO_2^-).

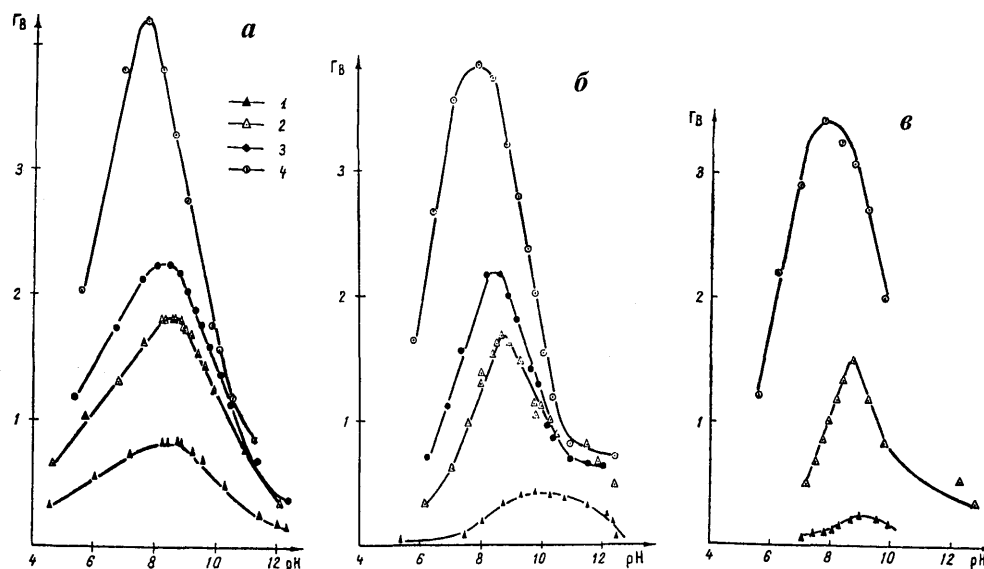


Рис. 4.1. Залежність адсорбованої кількості бору від рН і концентрації борної кислоти:
а – на аніоніті ЕДЭ-10; б – на аніоніті ОАЛ; в – на аніоніті АВ-17; 1 – 0,02 моль/л;
2 – 0,1 моль/л; 3 – 0,2 моль/л; 4 – 0,4 моль/л

Основною метою праці [19] було з'ясування умов поглинання бору аніонітами і виявлення зв'язку між поглинанням бору і формами його існування в розчинах. Досліджено поглинання бору при різних рН на двох поліфункціональних (АВ-16, ЕДЭ-10) і двох монофункціональних (АВ-17, ОАЛ) сильноосновних аніонітах з розчинів з різною концентрацією борної кислоти. У праці вивчалися такі аніоніти:

ЕДЭ-10 – напівфункціональний аніоніт, що містить у своїй структурі вторинні, третинні й у меншій кількості четвертинні аміногрупи. Аніоніт ЕДЭ-10 одержують поліконденсацією поліетиленамінів з епіхлоргідрином. Обмінна ємність при рН = 7 становить 1–1,5 мг-екв/г, при рН = 1–7 – 8 мг-екв/г.

АВ-16 – поліфункціональний сильноосновний аніоніт, що містить у своїй структурі вторинні, третинні і четвертинні аміногрупи; АВ-16 одержують поліконденсацією поліетиленполіамінів, піридину й епіхлоргідрину. Обмінна ємність при рН = 7 становить 3 мг-екв/г, при рН = 1 – 8,0 мг-екв/г.

ОАЛ – сильноосновний аніоніт (виробництва Чехословаччини) з максимальною обмінною ємністю 3,25 мг-екв/г.

АВ-17 – сильноосновний, монофункціональний аніоніт, який одержують амінуванням хлорметилового сополімеру стиролу і дивінілбензолу. Максимальна обмінна ємність – 3 мг-екв/г.

Як видно з рисунків (рис. 4.1, 4.2), характер залежності поглинання бору від рН для всіх аніонітів однаковий. Поглинена кількість бору, як функція рН розчину, дає криві з максимумом, причому при збільшенні концентрації бору спо-

стерігається зсув максимуму в кислу область (рис. 4.1, а, б, в). При цьому адсорбована кількість бору в максимумі при збільшенні концентрації від 0,02 до 0,4 моль/л зростає для аніоніту ЕДЭ-10

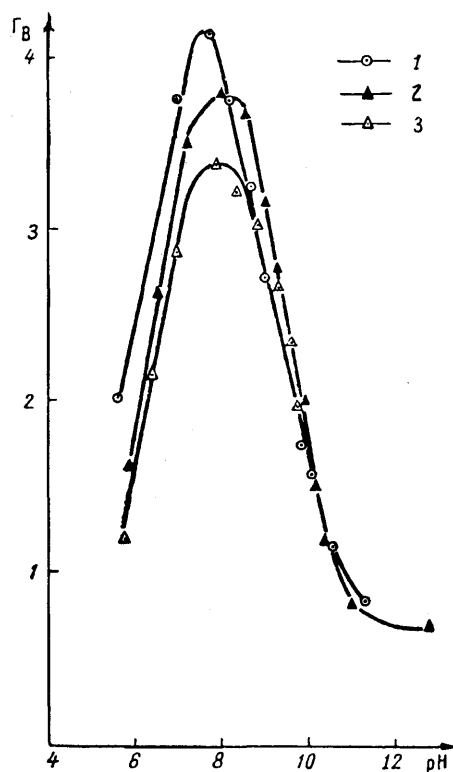


Рис. 4.2. Залежність адсорбованої кількості бору (Гв) від рН для 0,4 моль/л, H_3BO_3 на аніонітах: 1 – ЕДЭ-10; 2 – ОАЛ; 3 – АВ-17

приблизно в 5 разів, для ОА – у 10 разів, а для АВ-17 – у 14 разів. Дослідження проводилися на аніонітах сильноосновного типу (АВ-17 і ОАЛ) і змішаного типу (ЕДЭ-10 і АВ-16). Результати показують, що загальний характер впливу рН і концентрації на поглинуту кількість бору для всіх досліджених смол однаковий. Це вказує на те, що криві поглинання бору ($\Gamma_b - \text{pH}$) відображають не специфічну взаємодію його з різними аніонітами, а його стан в розчині.

Криві поглинання для всіх досліджених аніонітів і концентрацій бору проходять через максимум при $\text{pH} = 7,5-9,0$, наявність якого, як вважають автори роботи [16], вказує на вплив двох протилежних факторів. З одного боку, при збільшенні рН зростає загальна кількість аніонів борної кислоти, що приводить до збільшення поглинання бору; з іншого боку, при $\text{pH} > 9-10$ відбувається розпад конденсованих аніонів до моноборатного

іону (BO_2^-) і переважно поглинання іонів гідроксиду аніонітами, що веде до зниження поглиненої кількості бору.

Зіставлення результатів поглинання бору на трьох аніонітах (ЕДЭ-10, ОАЛ і АВ-17) при однаковій концентрації борної кислоти, наприклад 0,4 моль/л (див. рис. 4.2), показує, що для різних аніонітів загальний характер кривих поглинання дуже близький. Абсолютні кількості адсорбованого бору на різних аніонітах також близькі між собою. На думку авторів роботи [19], ці факти вказують на те, що аніонітами поглинаються боратні іони однакової будови. Висловлено припущення, що в області максимуму кривих переважно поглинається двозарядний аніон $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$. Це погоджується з областю його існування в розчинах і підтверджується зіставленням результатів для адсорбованого бору і заміщеного ним хлору. Таке зіставлення можливе тільки для аніонітів сильноосновного типу (ОАЛ, АВ-17).

Аніоніти АВ-16 і ЕДЭ-10 у розчинах піддаються гідролізу і для них відсутня відповідність між адсорбованою кількістю бору і заміщеною кількістю іонів хлору. Незважаючи на це, як відзначено в [19], бор помітно поглинається з 0,02 моль/л розчину на аніоніті ЕДЭ-10. Цей аніоніт у порівнянні з іншими має підвищену селективність до борат-іонів. Значить, характер поглинання на монофункціональному аніоніті, наприклад АВ-17, залежить головним чином від форм існування бору в розчині і селективності смоли до борат-іонів. У випадку поліфункціонального аніоніту, наприклад ЕДЭ-10П, поглинання залежить також і від зміни ємності залежно від рН розчину [21].

Незважаючи на те, що ємність поліфункціонального аніоніту в більшості випадків значно вища, ніж у монофункціонального, навіть в області максимуму 1 г аніоніту ЕДЭ-10П поглинає тільки 0,83 ммоль бору [21]. Останнє пов'язано з тим, що поліфункціональні аніоніти мають високу ємність тільки в кислій області, тому для вилучення доцільно зв'язати бор у комплекс, що має властивості кислоти, наприклад HBF_4^- , який може адсорбуватися при низьких значеннях рН.

На рис. 4.3 (криві 1 і 2) і 4.4 (крива 1) показані залежності поглинання тетрафторборатної кислоти аніонітами ЕДЭ-10П (в Cl^- - і OH^- -формах) і АВ-17 (Cl^- -формі) від рН рівноважного розчину. Для порівняння на цих же рисунках представлені криві залежності поглинання бору (у вигляді H_3BO_3) на аніонітах від рН рівноважного розчину (рис. 4.3, крива 3, рис. 4.4, крива 2). Максимум поглинання бору на аніоніті АВ-17 спостерігається при $\text{pH} = 2-6$, тобто в області, де поряд з іонами BF_4^- появляються іони BF_3OH^- , які поглинаються смолою з більшою селективністю. Зниження поглинання аніонів бору при $\text{pH} > 6$ пояснюється конкуренцією з гідроксильними і фторид-іонами, що з'являються в результаті розкладу BF_3OH^- лугом. При $\text{pH} > 8$ бор із фторидних розчинів поглинається в тих же

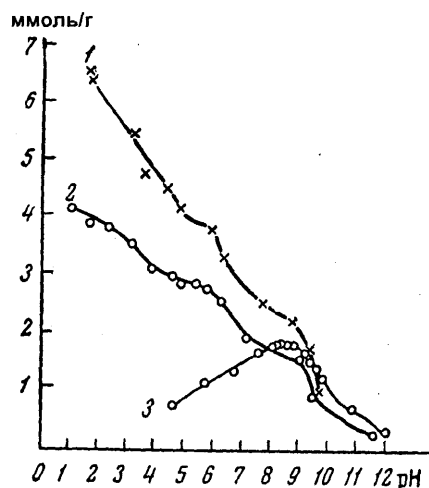


Рис. 4.3. Залежність сорбції бору смолою ЕДЭ-10П в Cl^- - і OH^- -формах від рН рівноважного розчину (в ммоль/г):

- 1 – 0,13 моль/л HBF_4^- (ЕДЭ-10П, ОН-форма);
- 2 – 0,13 моль/л HBF_4^- (ЕДЭ-10П, Cl^- -форма);
- 3 – 0,10 моль/л H_3BO_3 (ЕДЭ-10П, Cl^- -форма)

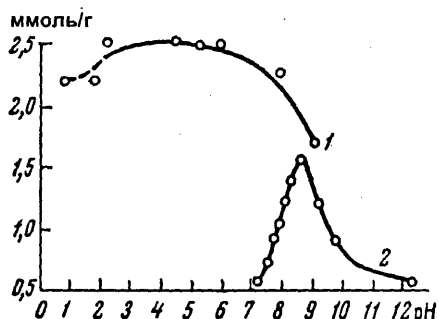


Рис. 4.4. Залежність поглинання бору смолою АВ-17 (Cl^- -форма) від рН рівноважного розчину:

- 1 – 0,10 моль/л HBF_4^- ; 2 – 0,10 моль/л H_3BO_3 .
- 1 – 0,13 моль/л HBF_4^- (ЕДЭ-10П, ОН-форма);
- 2 – 0,13 моль/л HBF_4^- (ЕДЭ-10П, Cl^- -форма);
- 3 – 0,10 моль/л H_3BO_3 (ЕДЭ-10П, Cl^- -форма)

Таблиця 4.1

Сорбційна обмінна ємність іонітів (СОЄ) щодо B_2O_3 у 26 %-му розчині NaCl

№	Зразки іонітів			СОЄ по B_2O_3	
	Марка	Матриця	Функціональні групи	мг/г	мг/л
1	AB-17-8	Стирол-ДВБ	Триметилбензиламоній	5,4	1,7
2	AB-29	Стирол-ДВБ	Диметилоксиетилбензиламоній	13,5	3,6
3	АН-2Ф	Фенолформальдегідна	Аміно- і фенольні групи	17,7	6,6
4	ЭДЭ-10П	Аміноепоксидна	Аміногрупи різної основності, гідроксильні групи	34,1	9,7
5	АН-31	Аміноепоксидна	Слабоосновні аміногрупи, гідроксильні групи	41,2	12,9
6	Полібор-2	Полівініленгліколь	Гідроксильні групи	76,3	21,2
7	СБ-1		Амінооксиетильні групи	110,4	27,9

формах, що і з водного розчину без HF. Тетрафторборатна кислота значно краще поглинається аніоном ЭДЭ-10П в ОН-формі, ніж у Cl-формі (див. рис. 4.3, криві 1 і 2). Сорбція бору з тетрафтороборатних розчинів приблизно в 5,5 разів більша, ніж з водного розчину H_3BO_3 .

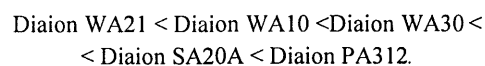
Подальші дослідження сорбції борної кислоти на сильноосновному аніоніті АВ-17-8 у ОН-формі показали [20], що при пропусканні через колонку з аніоном розчину борної кислоти з концентрацією бору 5 мг/л протягом 1 години одним об'ємом АВ-17-8 можна очистити 400 об'ємів води до залишкової концентрації бору 0,2 мг/л. Повна десорбція боратів була проведена за 1 год. 8 об'ємами 5 % розчину NaOH. Однак при наявності сольового фону іонний обмін борат-іонів знижується до малозначимих величин і для сорбції бору необхідні іоніти з комплексотворюючими групами (табл. 4.1), де СОЄ – сорбційна обмінна ємність. Для дослідів у цих умовах використовувався водний розчин, що містив 26 % NaCl і 0,2 % B_2O_3 . Ємність іонітів по бору, що містять тільки сильно- і слабоосновні аміногрупи, мало відрізняється від АВ-17 незалежно від поруватості (АН-21, АН-22, АН-221) і будови матриці АН-80-7П – акрилатна основа, АН-1 – мелаїноформальдегідний каркас. (У зв'язку з цим дані іоніти не наводяться в табл. 4.1.)

Аналізуючи дані табл. 4.1, можна відзначити, що сорбційна обмінна ємність по бору з розсолів зростає зі збільшенням числа гідроксильних груп в іоніті.

Детальне вивчення сорбційного вилучення борат-іонів з водних розчинів за допомогою різних типів смол марки Diaion було проведено в праці [24]. Це дослідження здійснювалося з метою пошуку іонообмінних смол, найбільш придатних для розділення ізоотопів бору ^{10}B і ^{11}B . При цьому в динамічному режимі були вивчені вплив температури, рН і концентрації борної кислоти на сорбційні характеристики і величини коефіцієнтів розподілу ізоотопів ^{10}S між смолою і зовнішньою фазою розчину.

У праці були використані такі іонообмінні смоли: Diaion WA21, WA30, WA10, PA312,

SA20A, і PK224. Diaion WA21 являє собою високопористу, слабоосновну аніонообмінну смолу з первинними і вторинними аміногрупами. Diaion WA30 – це високопориста слабоосновна аніонообмінна смола з третинними аміногрупами. Diaion WA10 – желеподібна слабоосновна аніонообмінна смола з третинними аміногрупами. Diaion PA312 – пориста сильноосновна аніонообмінна смола з четвертинними аміногрупами. Diaion SA20A – желеподібна сильноосновна аніонообмінна смола з четвертинними аміногрупами. Diaion PK224 – пориста сильнокислотна катіонообмінна смола із сульфогрупами. Основність аніонообмінних смол збільшується таким чином:



Величини сорбції борної кислоти різними смолами марки Diaion і рН у фазі смоли залежно від температури і концентрації борної кислоти представлені в табл. 4.2.

У ході дослідження були отримані такі результати:

1. Концентрація борної кислоти у фазі аніонообмінної смоли може досягати дуже високих значень, тобто при температурі 25 °С при концентрації борної кислоти в зовнішньому розчині, рівній 0,5 моль/л, її значення в смолі досягає 10 моль/л.

2. Кількість бору, сорбованого слабоосновними аніонообмінними смолами (Diaion WA21, WA10 і WA30), істотно зростає при збільшенні концентрації борної кислоти в зовнішньому розчині, у той час як у випадку сильноосновних аніонообмінних смол (Diaion PA312 і SA20A) вона досягає максимального значення при відносно низькій концентрації борної кислоти.

3. Кількість бору, адсорбованого слабоосновними аніонообмінними смолами (Diaion WA21 і WA10) при однакових концентраціях борної кислоти в зовнішньому розчині збільшується зі зниженням температури.

Таблиця 4.2

Характеристики сорбції борної кислоти різними смолами марки Diaion і рН у фазі смоли залежно від температури при концентрації борної кислоти 0,5 моль/л

№	Іонообмінна смола	$T, ^\circ\text{C}$	C H_3BO_3 моль/л	Q ммоль/г сухої смоли	q (мг) $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{г}$ сухої смоли	Процент поглинутої H_3BO_3	M , моль/л
1	Diaion WA21	40	0,494	8,3	513,2	51,3	8,6
2		25	0,518	10,0	618,3	61,8	11,0
3		5	0,511	11,0	680,1	68,0	11,0
4	Diaion WA10	40	0,496	17,0	1051,1	105,1	7,6
5		25	0,501	19,0	1174,8	117,4	8,5
6		5	0,511	20,0	1376,6	137,6	8,6
7	Diaion WA30	25	0,493	7,8	482,3	48,2	6,1
8	Diaion PA312	25	0,501	13,0	803,8	80,3	14,0
9	Diaion 3A20A	25	0,511	16,0	989,3	98,9	8,6
10	Diaion PK224	25	0,498	0,25	15,5	1,5	0,33

C – концентрація борної кислоти в розчині, що подається в сорбційну колонку (моль/л); Q – масова концентрація бору, адсорбованого смолою (ммоль/г сухої смоли); W – вагова частка води в смолі, розрахована згідно з рівнянням: $W = W_w / (W_c + W_w)$, де W_c – вага сухої смоли і W_w – вага води в смолі; M – молярна концентрація борної кислоти у фазі смоли, розрахована за рівнянням: $M = Q(1 - W) / W$.

4. рН у фазі аніонообмінної смоли, що перебуває в рівновазі із зовнішнім розчином, має значно вищі значення (8–12), ніж для зовнішніх розчинів борної кислоти: 4,9 – для 0,01 моль/л, 4,7 – для 0,1 моль/л, 4,3 – для 0,5 моль/л.

5. Як і очікувалось, сорбція борної кислоти на катіонообмінній смолі (Diaion PK224) не досягає значних величин.

Таким чином, на відміну від первісних уявлень [56], у праці [24] було показано, що слабоосновні аніонообмінні смоли можуть виступати як високоєфективні сорбенти борної кислоти.

Варто звернути увагу на наведені в праці [24] дуже високі значення концентрацій борної кислоти у фазі аніонообмінної смоли: у той час як концентрація борної кислоти в зовнішньому розчині становила приблизно 0,5 моль/л, її величина у фазі смоли досягала 10–20 моль/л, тобто 618,3–1376,6 мг $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{г}$ сухої смоли або 61,8–137,6 %. В одному літрі сорбенту в деяких випадках концентрується близько 10 моль/л, тобто 618 г борної кислоти. Беручи до уваги, що розчинність борної кислоти у воді при 20 °С дорівнює 64 г/л, тобто приблизно 1,04 моль/л, а також той факт, що при концентрації 0,53 моль/л у фазі іонообмінника починається кристалізація H_3BO_3 [39], неважко помітити, що в цьому випадку борна кислота повинна кристалізуватися в колонці. У зв'язку з тим, що в цьому дослідженні експеримент здійснювався в проточному режимі, пояснення такого сорбційного процесу викликає ряд труднощів.

Здатність борної кислоти не сорбуватися аніоном у кислому середовищі можна використовувати для кількісного відділення її від інших аніонів [60], а також від катіонів, що перебувають у розчині у формі комплексних аніонів [61].

5. Борспецифічні іон-селективні сорбенти

Труднощі при вилученні борат-іонів з морської води, розсолів і стічних вод призвели до необхідності в розробці специфічних на борат-іони селективних сорбентів, таких як: Полібор-2 [20], СБ-1 [20, 29–32], N-метил-D-глюкозиламінова смола (МГС, Amberlite XE-243) [27, 28], Amberlite IRA-743, Diaion CRB02 [33, 34]. У праці [23] запропонована нова борселективна смола, синтезована з хітозану, модифікованого сахарами.

Однією з передумов для розробки борселективних сорбентів стала здатність борної кислоти утворювати з багатоатомними спиртами або сахарами комплексні сполуки, у деяких випадках з більш сильними кислотними властивостями. Борна кислота дає досить міцні комплекси з ди- і полігідроксильними сполуками – діолами типу HBD і HBD_2 (HB – борна кислота, D – діол). Відповідно до теорії сахаридоборатних комплексів діоли повинні мати принаймні дві гідроксильні групи з цис-положенням у просторі [62]. Поглинання бору різними комплексотворюючими полімерами зі складу проби води (табл. 5.1) представлено в табл. 5.2 [63].

Таблиця 5.1

Склад і проби води, досліджуваної на сорбцію бору

Показник	B_2O_3	СГ	HCO_3^-	SO_4^{2-}	$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})^*$	pH
Концентрація, г/л	0,749	5,63	4,15	0	0,0003	8,00

* Концентрація суми іонів Ca і Mg виражена в екв/л.

Таблиця 5.2

Поглинання бору різними комплексоутворюючими полімерами з проби води, що має склад, представлений в табл. 5.1

№	Зразки іонітів		V_3 мг/г
	Марка	Смола або полімер	
1	Ф	Фенолформальдегідна	0,3
2	СФ-2	Фосфатна	0,4
3	Р	Резорцинформальдегідна	11,2
4	РФ	Фосфатна	17,0
5	ВФ	Фосфатна	20,3
6	ПФ	Пірогалолфосфорноформальдегідна	33,4
7	П	Пірогалолформальдегідна	83,4
8	ПВГ	Полівініленгліколь	91,4
9	Полібор-2	Полівініленгліколь	76,3
10	СБ-1	Поліконденсаційного типу, що містить азо- і гідроксильні групи	110,4

Як видно з даних табл. 5.2, найбільшу сорбційну ємність до борат-іонів мають іоніти на полівініленгліколевій основі та СБ-1. Було встановлено [20], що елементом селективності до борат-іонів є як діолова (два сусідніх атоми вуглецю з'єднані з гідроксилами), так і амінооксидильна (один атом вуглецю має гідроксил, інший - аміногрупу) групи. Якщо ж обидва атоми вуглецю з'єднані з аміногрупами (етилендіамінова група), селективність сорбції до борат-іонів відсутня.

Іоніт на полівініленгліколевій основі має недостатню механічну міцність в лужних, кислих і нейтральних водних розчинах, у зв'язку з цим був синтезований у формі сферичних часток іоніт СБ-1, до якого входять амінооксидильні групи. Докладне дослідження сорбції бору з різних розчинів було здійснено Г. Н. Коновою і Б. А. Реджеповим [29, 30]. У цих роботах вивчався рівноважний розподіл бору при сорбції борної кислоти аніонітом СБ-1 з водних розчинів і розчинів, що містять різні концентрації хлориду натрію, соляної кислоти та гідроксиду натрію.

5.1. Сорбція борат-іонів сорбентом СБ-1

Сорбент СБ-1 - це іоніт поліконденсаційного типу [30], що містить у своєму складі вторинні, третинні та четвертинні азогрупи, а також деяку кількість гідроксильних груп, зв'язаних з вуглецевим ланцюгом. Їхнє положення дає змогу здійснювати селективну взаємодію з бором шляхом утворення комплексних сполук. Наявність азогруп різної основності приводить до можливості протікання, поряд з реакціями комплексоутворення, процесів іонного обміну, що значно ускладнює аналіз і математичний опис сорбції бору з розчинів складного соляного складу.

На рис. 5.1 представлені криві розподілу бору між водною фазою і сорбентом СБ-1, а також сорбентом і розчинами хлориду натрію різної концентрації. Як видно, при сорбції з водного розчину

виявляються дві області сорбції: вміст бору в сорбенті зростає монотонно, а потім спостерігається різке підвищення ємності сорбенту по бору. При наявності хлориду натрію ємність сорбенту різко знижується. При цьому змінюється і характер кривих розподілу бору. При низьких концентраціях борної кислоти наявність у розчині хлориду натрію, незалежно від його концентрації, практично не впливає на вміст бору у фазі сорбенту. При подальшому рості концентрації борної кислоти зростає і вплив соляного фону. При збільшенні концентрації хлориду натрію, починаючи з 14 г/л, характер кривих розподілу бору залишається без істотних змін.

Було відзначено, що сорбція бору супроводжується збільшенням рН розчину. До концентрації борної кислоти, що дорівнює 14 г/л, величина рН монотонно зростає, потім відбувається стрибок, при якому pH збільшується вдвічі. Після цього тенденція монотонного зростання знову відновлюється. Відповідно до принципу безперервності

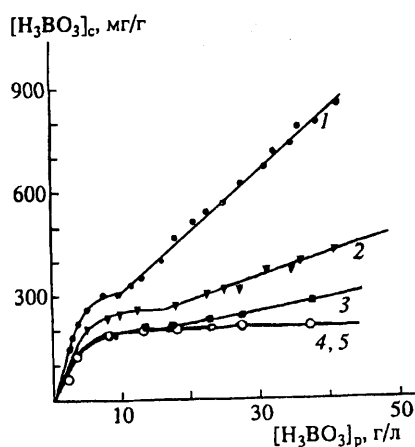


Рис. 5.1. Рівноважний розподіл бору ($[H_3BO_3]_c$ і $[H_3BO_3]_p$ - в фазі сорбенту і розчині) в системах 1 - H_3BO_3 -СБ-1- H_2O , 2-5 - H_3BO_3 -СБ-1- $NaCl$ - H_2O (концентрація $NaCl$ дорівнює 6, 30, 60, 310 г/л відповідно)

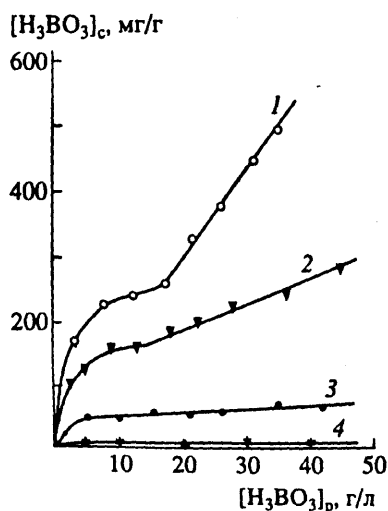


Рис. 5.2. Рівноважний розподіл бору в системі H_3BO_3 -СБ-1- HCl - H_2O при початковій концентрації HCl у розчині: 1 – 0,05; 2 – 0,35; 3 – 1,13, 4 – 1,35 г/л

можна говорити про зміну механізму сорбції залежно від концентрації борної кислоти.

Розподіл бору в системі H_3BO_3 -СБ-1- HCl - H_2O наводиться на рис. 5.2. Як видно, при концентраціях HCl до 1,8 г/л характер кривих зберігається. При вищих концентраціях, якщо і відбувається утворення поліборних кислот у розчині, їхня дисоціація практично цілком блокується і наявність бору у фазі сорбенту зумовлюється тільки комплексоутворенням. При цьому слід зазначити, що відповідно до кривих розподілу для регенерації сорбенту найдоцільніше використовувати розчин соляної кислоти з концентрацією, більшою ніж 3,3 г/л. Розрахована ємність сорбенту щодо хлорид-іону, тобто його граничні іонообмінні можливості становлять близько 300 мг/г сорбенту.

При переході до лужних розчинів з концентрацією гідроксиду натрію до 1 г/л криві розподілу

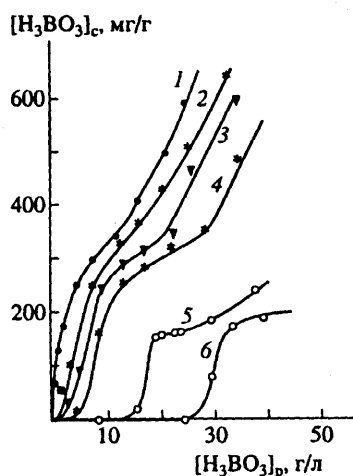


Рис. 5.3. Рівноважний розподіл бору в системі H_3BO_3 -СБ-1- NaOH - H_2O при початковій концентрації NaOH в розчині: 1 – 0,04; 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 5,0; 5 – 10,0; 6 – 20,0 г/л

бору між рідкою і твердою фазами (рис. 5.3) практично цілком повторюють криву розподілу бору в розчинах H_3BO_3 (див. рис. 5.1, крива 1).

При цьому рН рівноважних розчинів значно вища, ніж у розчинів відповідних концентрацій у системі H_3BO_3 -СБ-1- H_2O . Сорбція бору супроводжується значною (до 0,4 одиниць) зміною рН. При підвищенні концентрації гідроксиду натрію на кривих розподілу бору з'являються ділянки, де яких бор у фазі сорбенту відсутній.

Слід зазначити, що при однакових концентраціях бору і величинах рН рівноважного розчину ємність сорбенту відносно бору в розчинах H_3BO_3 значно вища, ніж у присутності іону хлору. Це ще раз підтверджує той факт, що сорбція бору відбувається за механізмом комплексоутворення.

З аналізу інфрачервоних спектрів сорбентів СБ-1, що містять сорбовану борну кислоту, можна зробити висновок, що взаємодії сорбенту з бором відповідають зміни в спектрах в областях 900 і 1100 cm^{-1} . За одержаними даними [75], це характеризує коливання зв'язку $\text{B}-\text{OH}^-$, тетраедричної координації бору. Збільшення при цьому рН розчину вказує на одночасне поглинання протона сорбентом, що компенсує заряд аніона в зовнішній або внутрішній сфері комплексу, який утворився.

При високих концентраціях борна кислота здатна до полімеризації. Із цим пов'язане зростання ємності сорбенту після точки перегону. При наявності в розчині хлориду натрію полімеризація бору блокується, як у розчині, так і у фазі сорбенту. Крім того, одержані в праці [30] результати свідчать про те, що бор не бере участі в іонообмінній сорбції, при наявності хлориду натрію сорбція здійснюється фактично сорбентом у хлоридній формі, незалежно від попередньої підготовки сорбенту.

Для опису рівноваги сорбції сорбентом СБ-1 бору з насичених розчинів хлориду натрію може бути використане рівняння Ленгмюра:

$$a = \frac{a_0 k c}{c_0 + (k - 1) c},$$

де a – рівноважна концентрація бору у фазі сорбенту, г/л; c – рівноважна концентрація бору в рідкій фазі, г/л; a_0 – гранична рівноважна концентрація бору у фазі сорбенту, г/л, c_0 – мінімальна концентрація бору, що відповідає граничній рівноважній його концентрації у твердій фазі, г/л. Для розчину хлориду натрію $k = 20,8$, $a_0 = 634$ г H_3BO_3 /л сорбенту (240 мг H_3BO_3 /г сорбенту).

Характерною рисою сорбції аніонів бору є екстремальна залежність сорбції від рН з яскраво вираженим максимумом при рН, близьких до нейтрального. На рис. 5.4 представлені залежності сорбції бору від рН розчину в системі H_3BO_3 -СБ-1- H_2O . Вони показують, що сорбція бору на аніоніті СБ-1 в інтервалі рН від 0 до 14

має екстремальну залежність з яскраво вираженим максимумом в області рівноважних розчинів при рН 6,5–8,5. Перехід як до лужних, так і кислих розчинів, приводить до падіння ємності смоли по бору. Розчини соляної кислоти з $\text{pH} < 3$ і розчини гідроксиду натрію з $\text{pH} > 12$ можуть бути використані для десорбції бору з фази сорбенту.

Тими ж авторами в праці [29] досліджена сорбція бору з насичених розчинів хлориду натрію на аніоніті СБ-1 у динамічних умовах. При цьому вивчено вплив швидкості потоку, часу контактування і сольового фону на вихідні криві сорбції. Вихідні криві сорбції бору з водного розчину борної кислоти і борної кислоти при наявності хлориду натрію наведені на рис. 5.5. У цьому випадку вихідні криві мають нетрадиційний вигляд. Бор з'являється вже в перших порціях розчину, а після досягнення 40 % наведеної концентрації на кривих з'являється «майданчик», що відповідає постійному вмісту бору в розчині.

Зміна рН розчину при цьому має монотонний характер, що може свідчити про незмінність механізму сорбції в ході процесу.

Сорбцію бору комплексоутворюючим сорбентом умовно можна зобразити такою, що складається зі стадій, які йдуть послідовно: дифузія гідроксильного іону бору з розчину до поверхні сорбенту; дифузія всередину зерна іоніту; взаємодія бору з активною групою сорбенту.

Дослідження впливу температури на швидкість сорбції показало, що хімічна взаємодія не лімітує процес. З аналізу даних щодо впливу швидкості потоку і часу контактування на вихідні криві сорбції бору був зроблений висновок, що зовнішня дифузія не обмежує швидкості процесу. Для підтвердження стадії, що лімітує, у динаміці був поставлений експеримент із перериванням потоку на трьох ділянках вихідної кривої, що відрізняються одна від одної. Тоді швидкість процесу обмежується внутрішніми дифузійними гальмуваннями. При наявності хлориду натрію додаткові гальмування всередині зерна іоніту створюються надеквівалентно сорбованим NaCl.

Іоніт СБ-1 з аміногідроксильними групами не поступається іоніту з діольними групами і навіть перевершує його за сорбційними характеристиками по бору з розчинів, що містять не менше ніж 1 г/л B_2O_3 (див. табл. 5.2). Однак при сорбції з більш розведених розчинів ємність СБ-1 різко зменшується і стає значно нижчою від ємності сорбенту з діольними групами. Причина цього полягає, очевидно, у різній стійкості боратних комплексів. Справді, бор, сорбований іонітом СБ-1, цілком вимивається водою. Слабка стійкість аміногідроксильних боратних комплексів перешкоджає використанню іоніту СБ-1 для видалення бору зі стічних вод та водойм до величин,

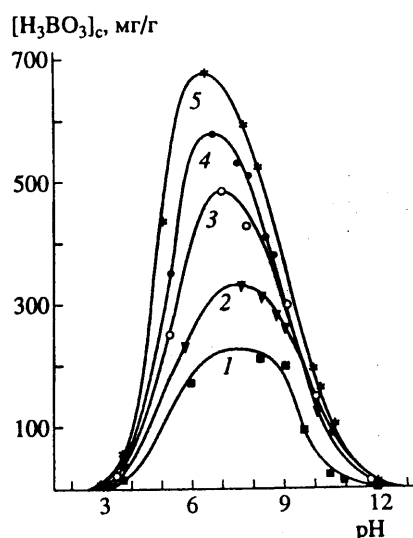


Рис. 5.4. Залежності сорбції бору від рН розчину в системі H_3BO_3 —СБ-1— H_2O при рівноважній концентрації H_3BO_3 у розчині: 1–5—3, 10, 20, 25, 30 г/л відповідно

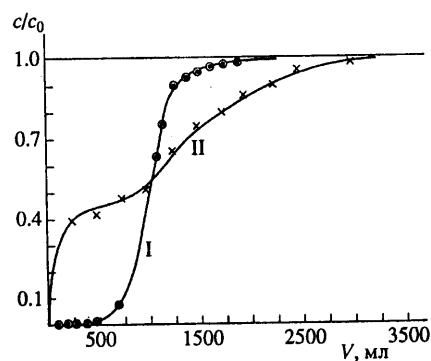
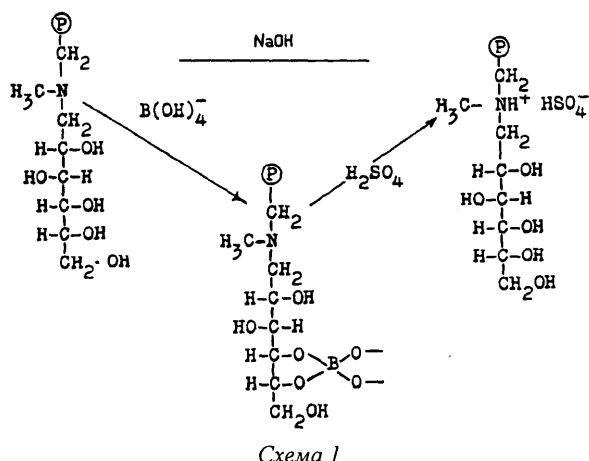


Рис. 5.5. Вихідні криві сорбції бору (висота шару сорбенту 29,5 см, діаметр колонки 16 мм, лінійна швидкість потоку м/год.): I— з водного розчину H_3BO_3 (3 г/л), II— з розчину NaCl (310 г/л)

менших за ГДК. Для цієї мети необхідно вдосконалити структуру іоніту, наприклад, ввести в неї додаткові діольні групи.

5.2. N-метил-D-глюкозиламінова смола (МГС, Amberlite XE-243) як борселективний сорбент [31, 32]

Борселективна М-метил-D-глюкозиламінова смола (Amberlite XE-243) являє собою синтетичний хелатоутворюючий полімер, що складається з гідрофобного полістирольного основного ланцюга з приєднаними до нього 1-деокси-1-(метиламіно)-D-глюкозильними функціональними групами (H_3L) [32]. Кількість приєднаних 1-деокси-1-(метиламіно)-D-глюкозильних груп у смолі, яка використовувалась у праці [32], становила, як показали дані елементного аналізу по азоту, 1,26 ммоль/г смоли. Недавно було показано [64], що смола утворює



1 : 1 тетрадетантний комплекс бору $B(H_2L) + +3$ з тетраедричною геометрією координації. На схемі 1 представлені: структура борселективної N-метил-D-глюкозиламінової смоли (МГС), її комплексоутворення з борат-іоном і її регенерація за допомогою кислоти або лугу.

У праці [31] вивчалось видалення бору зі стічних вод, що містять борну кислоту або бору, за допомогою борселективної смоли типу МГС (Amberlite XE-243). Спочатку були визначені рН, оптимальні для проведення сорбції. Максимум сорбції розчинних у воді сполук бору спостерігається при $pH \approx 8$. Дослідження проводили в динамічному режимі. Через наповнені смолою колонки, що мали діаметр 1, 5 і 10 см, пропускали боровмісні розчини з концентраціями 50, 500 або 1600 мг/л борної кислоти. Швидкість потоку становила $1 \div 10$ мл/хв. Регенерацію борселективного сорбенту здійснювали за допомогою 10 %-го розчину сірчаної кислоти. Швидкість потоку дорівнювала 1 мл/хв. При цьому третинні аміногрупи смоли переходили в сульфатну форму, яку потім переводили у вільний амін за допомогою 4 %-го розчину NaOH. Концентрація бору в елюенті C , як було показано, залежить від початкової концентрації бору у вихідному розчині C_0 і співвідношенні об'єму

фільтрату V_1 до об'єму V , який займає смола, згідно з рівнянням:

$$C / C_0 = \alpha (V_1 / V)^\beta,$$

де α і β – коефіцієнти.

Коефіцієнти α і β були визначені за допомогою регресивного аналізу, що дозволило вивести емпіричне рівняння для конкретних умов даної роботи, яке зв'язало концентрації бору у фільтраті з об'ємами фільтрату і сорбенту, і має вигляд:

$$C = 2,34 \cdot 10^{-6} C_0 (V)^{-0,043} (V_1)^{2,80}.$$

Дослідження сорбції бору борселективною N-метил-D-глюкозиламіновою смолою (МГС) у статичних умовах було виконано в [32]. На рис. 5.6 представлено залежність адсорбції бору вказаною смолою як функція рН. Кількість бору, сорбованого МГС, починаючи зі значень $pH = 2$, зі збільшенням рН зростає, досягаючи максимуму в області $pH = 9$. При подальшому збільшенні рН спостерігається зменшення сорбованої кількості бору. Крім того, з рис. 5.6 видно, що кількість сорбованого бору зростає при нижчих температурах.

5.3. Сорбція сполук бору на борселективних іонообмінних смолах типу Diaion CRB-02 і Purolite S-108

Пошук специфічних на бор іонселективних смол продовжується і в інших лабораторіях, і на інших виробництвах.

Борселективні іонообмінні смоли N-глюкозиламінового типу Diaion CRB-02 і Purolite S-108 використовувалися для вилучення бору зі стічних вод геотермальної електростанції Кизилдере в Туреччині [33, 34]. Як і в попередньому випадку, сорбція розчинних у воді сполук бору на цих смолах зростає зі збільшенням рН. Однак вона досягає максимуму при менших значеннях $pH \approx 5-6$, а при $pH > 7$ на смолі Diaion CRB-02 починає трохи падати. Сорбція на обох смолах описується ізотермою адсорбції Ленгмюра.

Вивчення кінетики сорбції показало, що визначальною стадією є дифузія в частках сорбенту. Сполуки бору десорбуються 0,05 молярним розчином сірчаної або 0,1 молярним розчином соляної кислоти. Ступінь вилучення бору зі стічних вод становила 98,1 і 93,6 % для смол Diaion CRB-02 і Purolite S-108 відповідно.

Ємність макропористого хелатного іонообмінника становила 3–4 мг В/мл сорбенту при сорбції з розчинів з концентрацією бору, що не перевищує 100 мг/л і 100 % десорбцією боратів 0,25 молярним розчином H_2SO_4 .

Недавно в дослідженні [23] з використанням статичного методу були вивчені сорбційні властивості нової борселективної смоли, отриманої з хітозану, модифікованого сахарами. Виявлено, що ізотерма адсорбції відповідає рівнянню Ленгмюра.

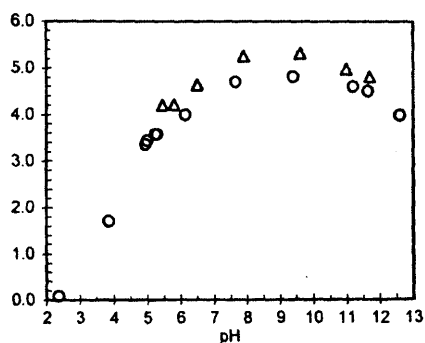


Рис. 5.6. Залежність сорбції бору N-метил-D-глюкозиламіновою смолою від рН при 10 °C (Δ) і 30 °C (○)

Запропонований механізм сорбції також передбачає утворення комплексів між борною кислотою або боратом із суміжними діюльними групами сахариду.

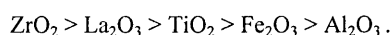
6. Сорбція борвмісних сполук неорганічними сорбентами

Порівняно з органічними неорганічні іонообмінники мають ряд переваг. Інтерес до неорганічних сорбентів пов'язаний з тим, що для різних галузей промисловості потрібні іонообмінники, які мають досить високу термостабільність, стійкість до іонізуючого випромінювання, крім того, для деяких неорганічних сорбентів виявлено високий коефіцієнт розподілу навіть для катіонів лужних елементів, розділити які досить важко.

Серед неорганічних матеріалів, що використовуються як іонообмінники, значно поширеніші катіонообмінники, ніж аніонообмінники. Аніони мають більший радіус, а це створює просторові перешкоди для проникнення їх в об'єм сорбенту. Крім того, для прояву речовиною аніонообмінної активності вона повинна містити гідроксильні групи і мати можливість заміщати їх на аніони. Виражені аніонообмінні властивості проявляються тільки у гідроксилапатитів, гідрогельцитів і деяких складних оксидів [65]. Для ряду сполук характерні обидва типи дисоціації з відщепленням як протонів, так і гідроксильних груп. В першу чергу це стосується великого класу гідратованих оксидів елементів третьої і четвертої груп періодичної системи, таких як алюміній, галій, олово та цирконій. Іонообмінна ємність цих сполук істотно залежить від методу синтезу останніх і кислотності середовища. Аналіз залежностей іонообмінної ємності гідратованих оксидів від рН, зображених на рис. 6.1, показує, що положення точки еквівалентності в ряді гідроксидів цирконію, олова, кремнію знижується від ~7 до ~6 і ~2 у суворій відповідності зі зниженням основності цих сполук, а для $\text{H}_3\text{SbO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обмін аніонів взагалі не характерний. Оскільки неорганічні сорбенти від-

різняються високою селективністю, положення точки еквівалентності залежить також і від природи іонів, які сорбуються. Аналізуючи залежності, наведені на рис. 6.1, можна зробити висновок, що серед гідроксидів Si, Sn і Zr тільки гідратований оксид цирконію виявляє помітну здатність сорбувати аніони в області максимального поглинання борат-іонів (при рН = 7–9).

З іншого боку, дослідження способів вилучення бору з розчинів за допомогою органічних сорбентів показали, що високу сорбційну ємність стосовно похідних бору виявляють деякі гідроксильні сполуки [63]. Виходячи з цих уявлень, була вивчена [66] здатність ряду малорозчинних гідроксидів металів (Al, La, Ti, Fe, Zr) при їхньому осадженні захоплювати бор з чорноморської води із солоністю 18,22 ‰ і концентрацією B_2O_3 7,9 мг/л при рН = 8,2–8,3 і температурі 25°. За ефективністю сорбції досліджені гідроксиди розташовуються в такий ряд:



Серед неорганічних аніонообмінників, що сорбують борат-іони, детальніше були вивчені гідроксиди і гідратовані оксиди рідкоземельних елементів [28], аніонообмінник типу МНГ – змішаний гідроксид магнію, нікелю [25, 26], гідратований оксид цирконію [27, 66–69].

6.1. Сорбція боратів гідроксидами і гідратованими оксидами рідкоземельних елементів [28]

Гідроксиди і гідратовані оксиди рідкоземельних елементів – це сполуки РЗЕ від ітрію до лютецію загальної формули $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}_2\text{O}_a(\text{OH})_{6-a} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ для тривалентних рідкоземельних елементів або $\text{Ln}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LnO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}_2\text{O}_a(\text{OH})_{4-a} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ для чотиривалентних РЗЕ, таких як Ce, Pr або Tb.

Автори патенту [28] запропонували для вилучення бору з морської води, розсолів і маточних розчинів використовувати гідроксиди й гідратовані оксиди рідкоземельних елементів. У патенті стверджується, що гідроксиди РЗЕ є більш ефективними адсорбентами для вилучення розчинних у воді сполук бору з розчинів, що містять великі концентрації інших іонів, ніж аніонообмінні та борселективні хелатні смоли, а також гідроксид магнію й оксигідрат цирконію. Діапазон концентрацій борат-іонів становив від 1 до 100 мг/л. Причому було проведено селективне вилучення боратів з концентрацією 0,4 ммоль/л з морської води, що містить 500 ммоль/л хлоридів. Наприклад, при вилученні з морської води боратів з концентрацією 4–5 мг/л (у перерахунку на бор) з використанням суспензії гідратованого оксиду церію (IV) у кількості 1–3 кг/м³ можна досягти залишкової концентрації борат-іонів, що становить від 0,05 до 1 мг/л. Залежність кількості борат-, хлорид- або

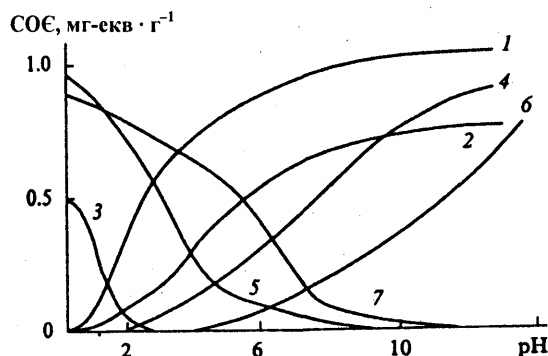


Рис. 6.1. Залежність сорбційної обмінної ємності (СОЕ) гідратованих оксидів стибію (1), кремнію (2, 3), олова (4, 5) і цирконію (6, 7) від рН при сорбції іонів натрію (1, 2, 4, 6) і хлору (3, 5, 7).

Побудовано за даними роботи [70]

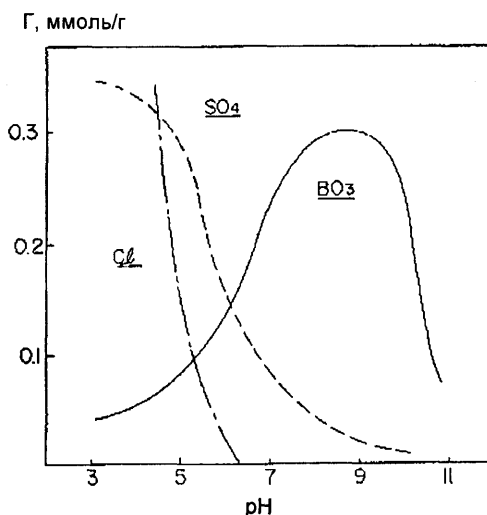


Рис. 6.2. Залежність кількості борат-, хлорид- або сульфат-іонів (ммоль/г), адсорбованих гідратованими оксидами РЗЕ з морської води, від pH розчину

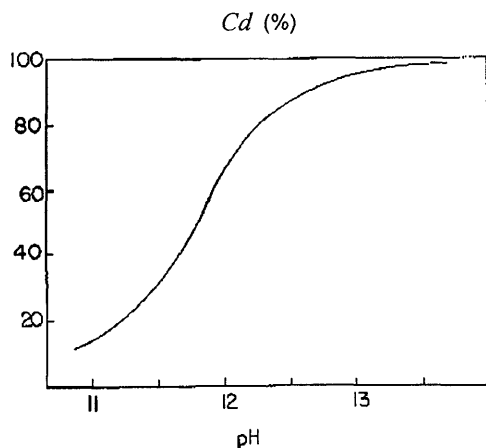


Рис. 6.3. Залежність величини десорбції (C_d в %) борат-іонів від pH розчину в лужній області

сульфат-іонів (Γ – концентрація адсорбату, ммоль/г), які сорбуються гідратованими оксидами РЗЕ з морської води, від pH розчину зображена на рис. 6.2. Як видно з рисунка, крива адсорбції борат-іонів у діапазоні $\text{pH} = 5\div 11$ має куполоподібну форму з максимумом при $\text{pH} \sim 9$. Причому в інтервалі $\text{pH} = 7\div 10$ адсорбція борат-іонів у 102–104 рази (співвідношення в мольних еквівалентах) більша від адсорбції хлорид-, нітрат- або сульфат-іонів. Десорбція борат-іонів може бути здійснена кислотою або лугом при $\text{pH} = 2\div 4$ чи $12\div 14$. Крива десорбції борат-іонів у лужній області наведена на рис. 6.3.

6.2. Сорбційне вилучення бору аніонообмінником типу МНГ – змішаним гідроксидом магнію, нікелю [25, 26]

Кінетика процесу сорбції іонів бору з розчину неорганічним аніонообмінником типу МНГ досліджувалася в роботах [25, 26]. У ході дослі-

дження був визначений вплив температури, розміру часток аніонообмінника і концентрації іонів бору в розчині на кінетику сорбції іонів бору.

Аніонообмінник типу МНГ – це змішаний гідроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{--Ni}(\text{OH})_2$ зі структурою твердого розчину заміщення на основі фази бруситу, для якої характерна шарувата будова; його склад: $(\text{Mg}_{0,55}\text{Ni}_{0,45})(\text{OH})_2$. Гідроксильні групи утворюють шари зі щільною гексагональною упаковкою. Паке́т складається з двох гідроксильних шарів, між якими розташовується шар іонів Mg^{2+} . Пакети зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими силами. За рахунок обміну іонів $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ на 2OH^- МНГ здатний селективно сорбувати тетраборат-іони з високомінералізованих розсолів і цілком їх десорбувати під дією розчинів NaOH (1 моль/л).

Процес сорбції супроводжується проникненням іонів $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ у міжшаровий (міжпакетний) простір бруситової структури, за рахунок чого параметри решітки зростають від 0,460–0,473 до 0,706–0,712 нм. Утворюється фаза гідроксиборату магнію-нікелю.

Сорбція бору здійснювалася з розчину, що містив такі компоненти (кг/м³): $\text{Na}^+ - 71,3$; $\text{K}^+ - 1,9$; $\text{Ca}^{2+} - 43,8$; $\text{Mg}^{2+} - 5,7$; $\text{Cl}^- - 204,6$; $\text{SO}_4^{2-} - 0,02$; $\text{CO}_3^{2-} - 0,40$; $\text{HCO}_3^- - 1,74$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 0,97$; $\text{pH} - 8,1$; густина – 1225 кг/м³.

У ході кінетичного експерименту були одержані залежності E від t , де E – кількість сорбованого бору (мг B_2O_3 /г аніонообмінника – маса аніонообмінника, висушеного при 378 ± 5 °К) за час t (с). Кінетичні криві отримано при температурах 283, 293, 303 і $313 \pm 0,2$ °К (рис. 6.4, а). На кінетичних кривих можна виділити принаймні три ділянки (див. рис. 6.4, а). Процес сорбції, що відповідає першій ділянці, характеризується високою швидкістю й охоплює насичення аніонообмінника від 0 до 5–7 мг B_2O_3 /г сорбенту. Ймовірно, на цій стадії має місце дифузійний механізм (порядок коефі-

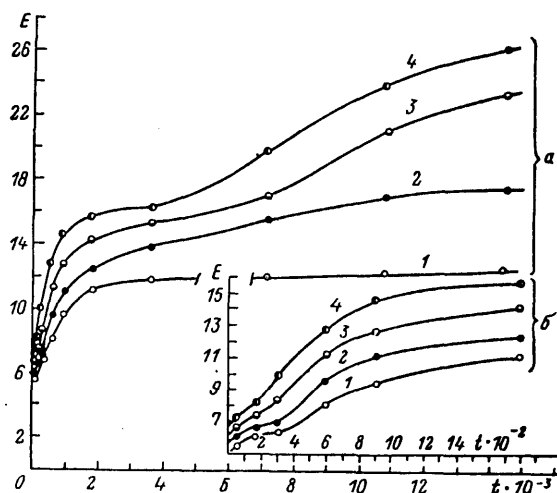


Рис. 6.4. Кінетичні залежності E від $t \cdot 10^{-3}$ (а) і від $t \cdot 10^{-2}$ (б). Температура процесу сорбції (°К): 1 – 283, 2 – 293, 3 – 303, 4 – $313 \pm 0,2$

ціента дифузії $D - 10^{-6} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$). Іони $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ при цьому заповнюють готові порожнини в структурі аніонообмінного матеріалу. На другій ділянці (E від 5–7 до 10–11 мг $\text{B}_2\text{O}_3/\text{г}$) швидкість процесу сорбції менша, ніж на першому, і проходить через максимум, а взаємодія має топохімічний характер. Залежності E від t , що відповідають другій ділянці кінетичних кривих, описуються рівнянням Праута–Томпкінса [52]:

$$\lg \left[\frac{\alpha - \alpha_0}{1 - (\alpha - \alpha_0)} \right] = K(t - t_0),$$

де α , α_0 — ступінь перетворення в ході взаємодії на другій і наприкінці першої стадій відповідно; t , t_0 — час з початку взаємодії в тих же умовах, с; K — константа.

Для всіх температур, при яких здійснювали процес сорбції, виконується лінійна залежність (рис. 6.5):

$$\lg \left[\frac{\alpha - \alpha_0}{1 - (\alpha - \alpha_0)} \right] \text{ від } (t - t_0),$$

що дозволило обчислити значення константи K : $6,9 \cdot 10^{-4}$ (283), $7,7 \cdot 10^{-4}$ (293), $8,1 \cdot 10^{-4}$ (303) і $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($313 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{K}$); у дужках наводяться температури реакційної суміші. Розрахунок за рівнянням Ареніуса дає змогу визначити величину енергії активації $E_{\text{акт}} = 6,4 \pm 0,7 \text{ кДж/моль}$.

Процес сорбції, що відповідає другій ділянці кінетичної кривої, можна інтерпретувати таким чином. Іони $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ заповнюють міжшаровий простір структури сорбенту, що заздалегідь зазнала розщеплення і заповнена молекулами H_2O (попереднє замочування, обробка розчинами NaOH). Проникнення тетраборат-іонів приводить до невеликої, але стрибкоподібної зміни міжшарових відстаней, що проявляється як фазовий перехід. При малих концентраціях тетраборат-іонів може відбуватися плавна зміна міжшарових відстаней, якій відповідає розгалужений ланцюговий механізм утворення зародків, що описується рівнянням Праута–Томпкінса [52]. Низькі значення енергії активації E пояснюються тим, що в процесі сорбції задіяні слабкі водневі зв'язки та сили Ван-дер-Ваальса, а сам процес характеризується «розгалуженим ланцюговим» механізмом. Обробка матеріалу розчинами NaOH і особливо сушіння при $378 \text{ }^\circ\text{K}$ істотно впливають на його сорбційні властивості, що проявляється на другій ділянці кінетичної кривої.

Для третьої ділянки характерна найменша швидкість; вона проявляється в явній формі на кінетичних кривих, одержаних при $T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$. Застосування рівняння Праута–Томпкінса для опису кінетики процесу, що відповідає третій ділянці експериментальних кривих, виявилось не-

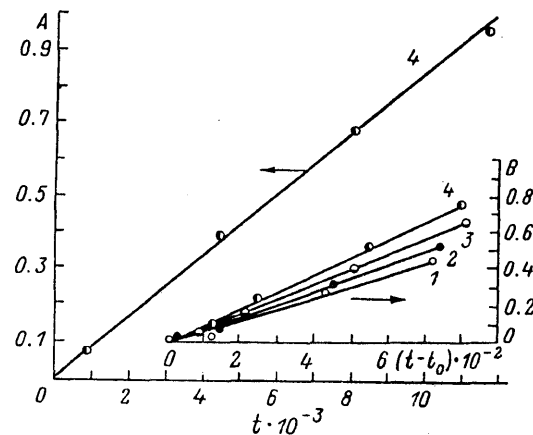


Рис. 6.5. Кінетичні залежності $-\lg(1 - \alpha')$ (А) від $t \cdot 10^{-3}$ і $\lg \alpha/(1 - \alpha) - \lg \alpha_0/(1 - \alpha_0)$ (В) від $(t - t_0) \cdot 10^{-2}$. Температури, при яких проводився процес сорбції ($^\circ\text{K}$): 1 – 383; 2 – 293; 3 – 303, 4 – $313 \pm 0,2$

ефективним. Кращі результати дає використання рівняння Єрофєєва [52]:

$$-\lg(1 - \alpha') = (Kt')^n,$$

де $\alpha' = \alpha - \alpha_0$ і $t' = t - t_0$, α_0 і t_0 визначалися екстраполяцією кінетичних кривих, що відповідають другій ділянці; n — коефіцієнт, що враховує стадійність зародкоутворення і число напрямків, для яких спостерігається ефективний ріст зародків; K — константа.

Залежність $[-\lg(1 - \alpha')]$ від t' для процесу сорбції, проведеного при $313 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{K}$, спрямляється при $n = 1,9$ (рис. 6.5 (А), крива 4). Отже, за умови фіксованого числа зародків число напрямків їхнього росту не перевищує двох. Це свідчить про збереження шаруватої будови аніонообмінника в процесі сорбції тетраборат-іонів.

Таким чином, експериментальні криві, які відображають кінетику процесу сорбції іонів $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ неорганічним аніонообмінником типу МНГ, розподіляються на три різних за характером ділянки, що відповідають заповненню тетраборат-іонами пор у гранулах матеріалу, проникненню їх у міжшаровий простір структури змішаного гідроксиду, попередньо розширеного і заповненого водою, розщепленню і заповненню вказаними іонами міжшарових порожнин структури типу бруситу. Показано, що неоднорідність характеру кінетичних кривих обумовлена зміною механізму стадій процесу, що лімітують сорбцію.

Збільшення дисперсності іонообмінного матеріалу сприяє підвищенню швидкості процесу сорбції. Збільшення концентрації іонів бору в розчині приводить до росту обмінної ємності і скорочення прихованого періоду зародкоутворення, що в цілому підвищує швидкість сорбційного процесу.

6.3. Сорбція борат-іонів за допомогою оксигідрату цирконію (ОГЦ)

Як показав аналіз результатів ряду робіт [66–68], найефективнішим способом вилучення бору з природних і технологічних вод є сорбційний метод із застосуванням оксигідрату цирконію як борселективного неорганічного сорбційного матеріалу. Було досліджено сорбцію борат-іонів гідроокисом цирконію з водних розчинів [27], артезіанської [69] і морської води [66, 67] та розсолів морського типу [67].

Адсорбцію борної кислоти з водних розчинів дисперсним оксигідратом цирконію було досліджено в роботі [27] з метою вивчення адсорбційних взаємодій між розчищеною у воді борною кислотою й оксидними шарами на цирконієво-ніобієвих матеріалах, що застосовуються у первинному контурі ядерного реактора типу ВВЕР-440.

Дослідження проводилися в статичних умовах у діапазоні температур від 25 до 250 °С. При цьому визначалася залежність адсорбції борної кислоти від рН розчину, специфічної площі поверхні і числа гідроксильних груп на поверхні адсорбенту. На рис. 6.6 представлені криві адсорбції борної кислоти оксигідратом цирконію залежно від рН при 25, 96 і 250 °С.

Адсорбція борної кислоти починається при рН = 3, зростаючи при збільшенні рН і досягаючи максимуму при рН ≈ 9, а при подальшому збільшенні водневого показника вона знову зменшується. Величина адсорбції слабо залежить від температури. Для інтервалу рН = 6–8 ентальпія реакції становить ΔH = 2 кДж/моль. При температурах 25 і 96 °С максимум адсорбції відповідає значен-

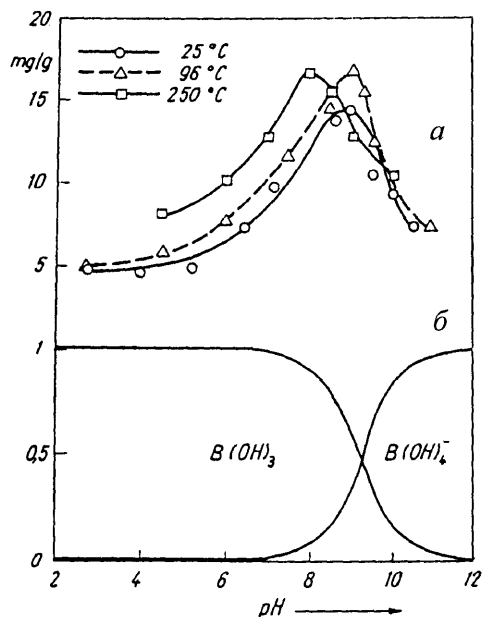
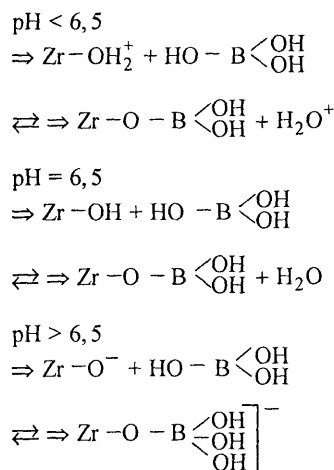


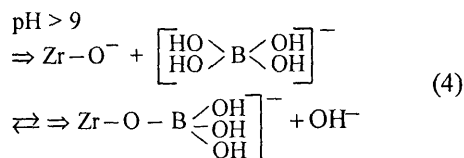
Рис. 6.6. Залежність адсорбції борної кислоти на дисперсному оксигідраті цирконію від рН при 25, 96 і 250 °С: а – результати дослідів; б – іонізація борної кислоти при 25 °С

ню константи першої стадії дисоціації борної кислоти (рKs = 9,2), а при 250 °С він зміщується у бік менших величин рН.

При обговоренні результатів необхідно враховувати вплив рН як на дисоціацію і гідроліз борної кислоти, так і на дисоціацію оксигідрату цирконію. Ізоелектрична точка оксигідрату цирконію, визначена за допомогою потенціометричного титрування, становить рН_(ІЕТ) = 6,5. Взаємодію борної кислоти з реакційними групами на поверхні оксигідрату цирконію можна представити за допомогою таких рівнянь реакцій:



Для рН > 9 має місце реакція:



Ці рівняння пояснюють не тільки максимум адсорбції, що спостерігається, а й зменшення концентрації борної кислоти у фазі сорбенту при подальшому збільшенні рН. Утворення вказаних структур також підтвердилось при вивченні десорбції борної кислоти (рис. 6.7). Як видно на рисунку помітне збільшення десорбції спостерігається тільки для рН > 9, що відповідає рівнянню реакції (4). На рис. 6.8 представлено залежність концентрації борної кислоти, адсорбованої оксигідратом цирконію

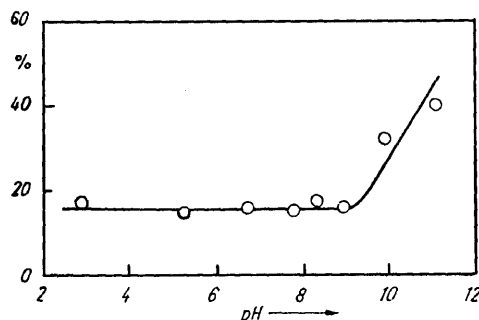


Рис. 6.7. Залежність десорбції борної кислоти від рН розчину при 96 °С

від концентрації борної кислоти в розчині при 25 і 96 °С і рН, при якому спостерігається максимум адсорбції борної кислоти (рН = 9). Обидві криві прямують до значення концентрації насичення, яка дорівнює $3 \cdot 10^{-5}$ моль/м², причому при $t = 96$ °С насичення настає при нижчих концентраціях борної кислоти в розчині, ніж для $t = 25$ °С. Величини концентрацій насичення розташовані в діапазоні $(20-30) \cdot 10^{-5}$ моль/м², а середнє значення адсорбції насичення дорівнює $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/м². Ця величина відповідає числу гідроксильних груп ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/м²), що знаходяться на поверхні оксигідрату цирконію [71], вона свідчить про утворення мономолекулярних шарів на поверхні при утворенні комплексів з борат-іонами.

Таким чином, у даній праці показано, що адсорбція борної кислоти характеризується куполоподібною залежністю від рН. Величина адсорбції відповідає числу гідроксильних груп на поверхні. Максимум адсорбції борної кислоти збігається зі значенням рКs для першої стадії дисоціації. Максимальне значення адсорбційної ємності по борній кислоті дорівнює $2 \cdot 10^{-5}$ моль/м² і відповідає мономолекулярному заповненню поверхні оксиду цирконію за умови утворення одиночних зв'язків. Експериментально встановлена величина ентальпії реакції (2 кДж/моль) значно нижча, ніж у випадку адсорбції катіонів, величина ентальпії для яких може мати значення більші, ніж 100 кДж/моль.

Метою дослідження [69] було одержання за допомогою золь-гель-методу неорганічного сорбенту на основі діоксиду цирконію для вилучення

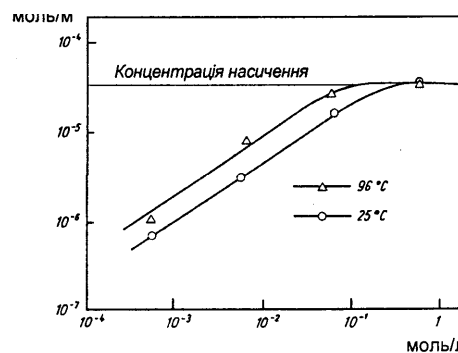


Рис. 6.8. Криві десорбції борної кислоти з поверхні оксигідрату цирконію залежно від її концентрації в розчині (рН = 9)

бору і дослідження його властивостей. Основні фізико-хімічні характеристики синтезованого сорбенту наведено в табл. 6.1.

Сорбційні характеристики були визначені пропусканням через сорбційну колонку модельного розчину з концентрацією В₂О₃ 4,37 мг/л. При випробуванні сорбенту артезіанську воду складу, зазначеного в табл. 6.2, попередньо очищали від суспензії фільтруванням. Швидкість пропускання через сорбційний стовпчик становила 6 см/хв.

Ступінь вилучення бору становив 98,5 %. Результати аналізів (див. табл. 6.2) показують, що отриманий сорбент має високу активність не тільки відносно бору, а й щодо залишків слабких кислот і основ, причому ступінь вилучення цих іонів досить високий і становить у середньому 95 %.

При практичному використанні даного сорбенту його сорбційна ємність щодо бору може бути істотно зменшена за рахунок високої активності відносно інших іонів.

Таблиця 6.1

Основні фізико-хімічні властивості сорбенту на основі діоксиду цирконію, синтезованого за допомогою золь-гель-методу

Показник	Характеристика і величина показника
Структура	Колоїдна
Зовнішній вигляд	Сферичні гранули
Питома поверхня, м²/г	390-415
Густина гранул, г/см³	1,55
Розмір гранул, мм	0,30-0,15
Частка робочої фракції, об. %	95
Повна статична сорбційна ємність, мг-екв/г	0,5
Рівноважна статична сорбційна ємність, мг-екв/г	0,4
Динамічна сорбційна ємність, г-екв/м	240,0
Вміст іонів амонію, мг-екв/г	0,15
Вміст іонів хлору, мг-екв/г	0,4

Таблиця 6.2

Результати аналізу артезіанської води до і після очистки

Показник	Результати аналізу	
	до очистки	після очистки
В, мг/л	3,2	0,05
Сl, мг/л	1347,0	1276,0
Вг, мг/л	6,5	2,5
Карбонати, мг/л	384,0	24,4
Нітрати, мг/л	0,2	0,2
Нітрити, мг/л	1,6	0,2
Азот амонію, мг/л	4,5	4,2
Na, мг/л	847,0	817,0
Ca, мг/л	64,5	4,1
Mg, мг/л	39,2	0,8
SiO ₂ , мг/л	36,0	1,0
Жорсткість загальна, мг-екв/л	6,31	0,27
рН	7,2	8,0

Таблиця 6.3

Показники сорбції бору з чорноморської води і ропи Сиваша

№	Досліджу- ваний роз- чин	Концент- рація B_2O_3 , мг/л	Концент- рація суми солей, г/л	Сорбційна ємність мг B_2O_3 / г ZrO_2
1	Чорномор- ська вода	8,3	18,4	2,4
2	Ропи	57,7	105,0	13,2
3	Сиваша	276,9	356,4	50,5

Залежність статичної сорбційної ємності [66], вираженої в міліграмах B_2O_3 на $1\text{ м}^2\text{ ZrO}_2$, від рН морської води в інтервалі його значень 2,3–9,65 представлена на рис. 6.9. Ця залежність описує рівноважну сорбцію бору при його співосажденні з гідроксидом цирконію при температурі 25 °С. З кривої (див. рис. 6.9) видно, що максимум сорбційної ємності $Zr(OH)_4$ по B_2O_3 становить 4,45–4,60 мг/г і відповідає значенню рН 8,4–9,3. Отже, гідроксид цирконію сорбує бор у максимальному ступені при рН, близьких за величиною до рН натуральної морської води (8,2–8,3). Конкуруючий вплив іонів гідроксилу на сорбцію борат-іонів відзначається не тільки в концентрованих розчинах лугів, а й уже при значеннях рН > 9. На рис. 6.10 представлено ізотеру сорбції B_2O_3 при співосажденні з гідроксидом цирконію з морської води з початковою концентрацією B_2O_3 , що змінюється в інтервалі 7,9–500 мг/л. З рисунка видно, що сорбційна ємність гідроксиду цирконію безперервно зростає зі збільшенням вмісту B_2O_3 у морській воді, досягаючи значної величини: 161 мг B_2O_3 на 1 г ZrO_2 при початковій концентрації B_2O_3 500 мг/л. Ця величина ємності і хід ізотери свідчать про можливість досягнення високих концентрацій B_2O_3 у гідроксиді цирконію. У цьому випадку гідроксид цирконію поглинає до 16 % B_2O_3 відносно власної ваги. Практично повне вилучення (98 %) досягається при відношенні $ZrO_2 : B_2O_3 = 400$.

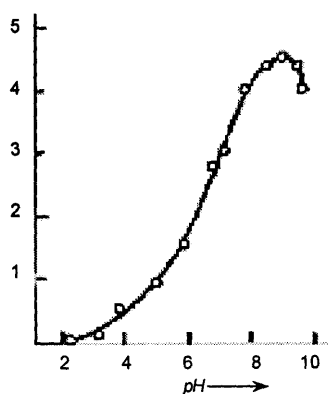


Рис. 6.9. Залежність рівноважної концентрації B_2O_3 в осаді гідроксиду цирконію (мг B_2O_3 на 1 г ZrO_2) від рН морської води при температурі 25° і співвідношенні $ZrO_2 : B_2O_3 = 100$

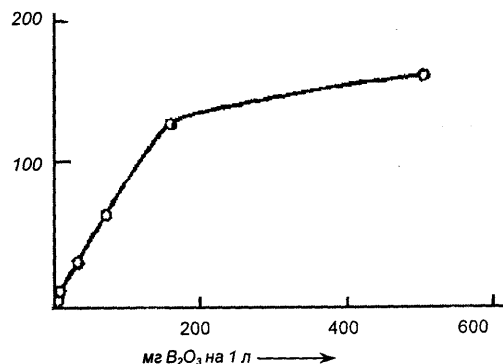


Рис. 6.10. Ізотерна сорбції B_2O_3 гідроксидом цирконію з чорноморської води при температурі 25° і рН 8,8–9,0

Вивчення залежності сорбційної ємності по бору оксигідрату цирконію від рН у різних середовищах [67]: морській воді, ропі Сиваша різної солоності, і розчинах борної кислоти з тією ж концентрацією бору, що й у природних розчинах (контрольні дослід), показало, що всі криві проходять через максимум при рН ≈ 8 (табл. 6.3). Зменшення сорбційної ємності ОГЦ у морській воді й ропі у порівнянні з контрольним розчином H_3BO_3 невелике і становить 5–20 %. Автори [67] роблять висновок, що це свідчить про досить високу селективність сорбенту щодо бору. Сорбційна ємність ОГЦ практично не залежить від температури в інтервалі 15–50 °С.

Висока сорбційна ємність, селективність, незалежність сорбційної ємності по бору від температури в межах 15–50 °С побічно вказують на те, що вилучення бору гідроксидом цирконію відбувається в результаті хімічної взаємодії з утворенням борцирконієвих сполук.

Таким чином, оксигідрат цирконію може виступати як сорбент сполук бору з концентрованих розчинів, морської й океанічної води і натуральних розсолів. Високий ступінь концентрування бору з чорноморської води, концентрація B_2O_3 в якій майже вдвічі нижча, ніж в океанічній воді, дозволяє зробити висновок про можливість і доцільність створення сорбентів на основі гідроксиду цирконію. З використанням таких сорбентів стане цілком реальною розробка раціональних способів переробки морської води з одержанням промислових кількостей борвмісних продуктів.

7. Іонообмінне розділення ізотопів бору

Особливий інтерес, на наш погляд, мають праці, присвячені іонообмінному розділенню ізотопів бору ^{10}B і ^{11}B . Розповсюджений у земній корі бор містить 19,8 % ^{10}B і 80,2 % ^{11}B . Поперечний переріз поглинання теплових нейтронів для природного бору складає 752 барни; для чистого ^{10}B і ^{11}B , ці значення дорівнюють 3837 і 0,005 барнів відповідно. Це означає, що ізотопно-чистий ^{10}B у п'ять разів ефективніший для захисту від нейтронів, ніж натуральний бор.

Великий поперечний переріз ядер ^{10}B відносно теплових нейтронів і випромінювання α -частинок, що відбувається після нейтронного захвату, дало можливість припустити, що сполуки бору (збагачені ізотопом ^{10}B) можна використовувати для нейтронної терапії злоякісних пухлин. Цим практичним питанням ядерної фізики активно займаються в усьому світі, зокрема для лікування пухлин мозку і меланоми [13, 37]. У світлі цих властивостей ізотопу ^{10}B не дивно, що необхідність у розділенні ізотопів бору з'явилася на ранній стадії ядерної епохи.

Перші експерименти з іонообмінного розділення ізотопів бору були виконані Макішимою зі співробітниками в 1959 р. [73]. В цих експериментах розчин борної кислоти пропускали через колонку, наповнену сильноосновною аніонообмінною смолою (Amberlite CG-400-I) у гідроксидній формі. Вимірювалися концентрації борної кислоти й атомні частки ^{10}B у кожній фракції елюенту. Було знайдено, що більш легкий ізотоп ^{10}B концентрується у фазі смоли, а значення коефіцієнтів розділення в ході однієї стадії $^{10}_{11}S$ становили 1,010 для водного розчину, що містив 0,03 моль/л борної кислоти і 1,016 для 0,1 моль/л борної кислоти в 8 %-му водному розчині гліцерину.

Коефіцієнт розділення ізотопів бору ^{10}B і ^{11}B у ході однієї стадії являє собою:

$$^{10}_{11}S = \frac{W_1}{W_2} \cdot \frac{W_3}{W_4},$$

де W_1 – загальна кількість ізотопу ^{10}B у фазі смоли; W_2 – загальна кількість ізотопу ^{11}B у фазі смоли; W_3 – загальна кількість ізотопу ^{10}B у зовнішньому розчині; W_4 – загальна кількість ізотопу ^{11}B у зовнішньому розчині.

Великомасштабні експерименти, стимульовані зазначеними працями, було виконано у Франції [35] та Іспанії [74]. В даний час компанія «Ізобор» у Франції виготовляє ізотопно-чисті ^{10}B і ^{11}B з при-

родного бору за допомогою іонообмінної хроматографії з використанням сильноосновної аніонообмінної смоли. Значення коефіцієнтів розділення $^{10}_{11}S$ залежно від концентрації для сильноосновної аніонообмінної смоли становили [35]: 1,018 для 0,0098 моль/л, 1,014 для 0,103 моль/л, 1,011 для 0,249 моль/л і 1,009 для 0,555 моль/л борної кислоти.

Надалі було відзначено [75, 76], що цей процес може бути істотно вдосконалений при використанні слабоосновних смол у гідроксидній або фторидній формах через відсутність у необхідності регенерації смоли в колонці. У цих експериментах були використані: високопориста слабоосновна аніонообмінна смола Diaion WA21 в основній формі і желеподібна сильноосновна аніонообмінна смола Diaion SA20A у фторидній формі. Водний розчин, що містив 5 ммоль борної кислоти, пропускали через колонки, наповнені цими смолами, а борвмісний шар, що утворювався в колонці, вимивався чистою водою. Було знайдено, що ^{10}B накопичується в хвостовій частині хроматографічної смуги, а борну кислоту можна цілком вимити водою, причому немає потреби в регенерації аніонообмінної смоли.

Детальне вивчення впливу різних типів смол марки Diaion, температури і концентрації борної кислоти на значення коефіцієнтів розділення ізотопів у ході однієї стадії між смолою і зовнішньою фазою розчину $^{10}_{11}S$ було виконано в роботі [24]. При цьому вивчалися такі іонообмінні смоли: Diaion WA21, WA30, WA10, PA312, SA20A і PK224. Значення коефіцієнтів розділення ізотопів у ході однієї стадії між смолою і зовнішньою фазою розчину $^{10}_{11}S$ для різних типів смол марки Diaion залежно від температури і концентрації борної кислоти наведені в табл. 7.1. У ході дослідження були одержані такі результати:

Таблиця 7.1

Експериментальні та розраховані при різних рН значення коефіцієнтів розділення ізотопів у ході однієї стадії між смолою і зовнішньою фазою розчину $^{10}_{11}S$ для різних типів смол марки Diaion залежно від температури і концентрації борної кислоти

№	Смола	$T, ^\circ\text{C}$	Концентрація H_3BO_3 , моль/л	Експериментальні значення		Розраховані значення	
				рН у фазі смоли	$^{10}_{11}S$	рН	$^{10}_{11}S$
1	Diaion WA21	40	0,00945	11–11,5	1,014	11,0	1,0184
2			0,102	10	1,011	11,5	1,0185
3			0,494	8,5–9	1,008	10,0	1,0126
4		25	0,0107	11	1,017	8,5	1,0073
5			0,102	9,5–10	1,013	9,0	1,0080
6			0,518	8–8,5	1,011	11,0	1,0192
7			0,0104	10,5–11	1,023	9,5	1,0094
8		5	0,106	9,5	1,014	10,0	1,0122
9			0,511	8	1,011	8,0	1,0061
						8,5	1,0065

Продовження табл. 7.1

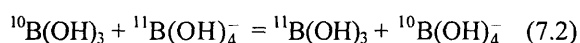
№	Смола	Г, °С	Концентрація НзВОз, моль/л	Експериментальні значення		Розраховані значення	
				pH у фазі смоли	$^{10}_{11}S$	pH	$^{10}_{11}S$
10	Diaion WA10	40	0,00945	11,5-12	1,014	11,5	1,0185
						12,0	1,0186
11			0,105	10-10,5	1,011	10,0	1,0132
						10,5	1,0161
12		25	0,496	9	1,008	9,0	1,0080
13			0,0101	11-11,5	1,016	11,0	1,0192
						11,5	1,0193
14			0,0991	10	1,013	10,0	1,0131
15			0,501	8,5-9	1,009	8,5	1,0065
						9,0	1,0072
16		5	0,511	8,5	1,013		
17	Diaion WA30	25	0,00999	11,5	1,017	11,5	1,0193
18			0,493	9	1,009	9,0	1,0072
19	Diaion PA3 12	25	0,0104	>12	1,019	12,0	1,0176
						13,0	1,0190
20			0,109	10	1,010	10,0	1,0107
21			0,501	8-8,5	1,007	8,0	1,0062
						8,5	1,0065
22	Diaion SA20A	25	0,106	12	1,011	12,0	1,0177
						13,0	1,0190
23			0,511	10	1,010	10,0	1,0107
24	Diaion PK224	25	0,106	<4	1,000	3,0	1,000
						4,0	1,000
25			0,498	<4	1,000	3,0	1,000
						4,0	1,000

1. Більш легкий ізоотп ^{10}B концентрується у фазі аніонообмінної смоли, тоді як для катіонообмінних смол ізоотпний ефект не спостерігається.

2. На коефіцієнт розділення помітно впливає концентрація борної кислоти в зовнішньому розчині, на відміну від типу аніонообмінної смоли і температури досліджуваних процесів, які слабо впливають на $^{10}_{11}S$. Коефіцієнт розділення збільшується зі зменшенням концентрації борної кислоти.

3. Експериментальні значення коефіцієнтів розділення ізоотпів у ході однієї стадії між смолою і зовнішньою фазою розчину $^{10}_{11}S$ узгоджуються з теоретично розрахованими і досягають величин 1,017–1,023 для слабоосновної аніонообмінної смоли Diaion WA21. Теоретично розраховане значення для слабоосновної аніонообмінної смоли Diaion WA21 $^{10}_{11}S = 1,019$. Використання слабоосновних смол має перевагу, яка полягає в тому, що борна кислота десорбується чистою водою і немає необхідності в регенерації смоли в колонці.

Реакція обміну ізоотпів бору:



має місце у водних розчинах борної кислоти. Ізоотпний ефект між тригональною плоскою структурою $\text{B}(\text{OH})_3$ і тетрагональною структурою $\text{B}(\text{OH})_4^-$ [46, 47], як свідчать розрахунки, що базуються на статистичній механіці з квантовою корекцією, за даними інфрачервоної спектроскопії, є істотним [24]. Розрахований таким чином коефіцієнт розділення $^{10}_{11}S$ реакції обміну ізоотпів бору становив при 298,1 °К – 1,0194. А це означає, що збагачення ізоотпом ^{10}B відбувається в аніонних частках $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

Результати розрахунків коефіцієнтів розділення ізоотпів у ході однієї стадії між смолою і зовнішнім розчином $^{10}_{11}S$ для різних концентрацій борної кислоти з урахуванням утворення поліборатних комплексів представлені на рис. 7.1. Величини коефіцієнтів розділення ізоотпів бору збільшуються з ростом концентрації борної кислоти у фазі сорбенту при pH < 8,7 і зменшуються при pH > 8,7 і не залежать від концентрації борної кислоти при pH = 8,7. На думку авторів [24], утворення поліборатних аніонів, що містять тетрагональні групи, може впливати на збільшення коефіцієнтів розділення при pH < 8,7.

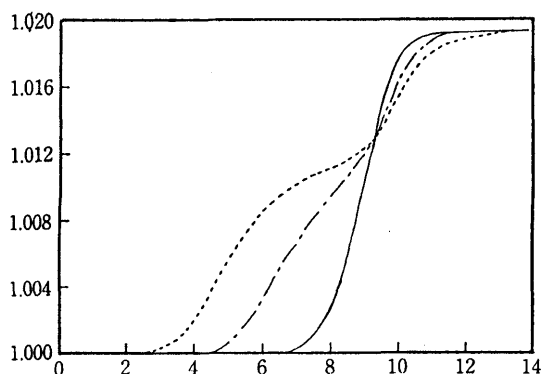


Рис. 7.1. Коефіцієнти розділення ізоотопів бору, розраховані як функція концентрації борної кислоти і рН у фазі смоли при 25 °С:
 — сукупна концентрація бору 0,05 моль/л;
 - - - сукупна концентрація бору 1,20 моль/л;
 - · - · сукупна концентрація бору 8,50 моль/л

Однак, на наш погляд, розрахунки $^{10}_{11}S$, проведені в праці [24], не враховують реального стану борат-іонів у фазі смоли. По-перше, розрахунки зроблені для дуже високих значень концентрацій борної кислоти у фазі аніонообмінної смоли (1,20 і 8,50 моль/л), при яких відбувається її кристалізація. По-друге, зростання коефіцієнтів розділення ізоотопів бору за рахунок утворення поліборатних комплексів має місце при значеннях рН, що дорівнюють 4–8, у той час як наведені в табл. 7.1 експериментально одержані величини рН для аніонообмінних смол становлять 8–12. І, по-третє, як було сказано раніше, вищі значення коефіцієнта розділення $^{10}_{11}S$ характерні для нижчих концентрацій борної кислоти, тобто процес розділення ізоотопів бору ефективніший для розведених розчинів.

Вищі значення коефіцієнтів розділення ізоотопів бору $^{10}_{11}S = 1,027$ були одержані при дослідженні фракціонування ізоотопів бору з використанням борселективного сорбенту N-метил-D-глюкозиламінової смоли (МГС) у водних розчинах [32]. МГС синтезували нагріванням хлорметилізованого полістиролу з N-метил-D-глюкозил-аміном у N, N-диметилформаміді при 100 °С. Вивчення розділення ізоотопів проводилося в статичному режимі, струшуючи МГС із розчином борної кислоти концентрації 100 мг/л (1,6 ммоль/л) при 10 або 30 °С протягом тижня. Максимальна кількість сорбованого бору становила ≈ 5 мг/г смоли при рН = 9.

Залежність коефіцієнтів розділення ізоотопів бору $^{10}_{11}S$ від рН для специфічних на бор іон-селективних МГС сорбентів зображена на рис. 7.2. Виявилося, що вона має зворотний характер порівняно із залежністю коефіцієнтів розділення для слабоосновних смол марки Diaion (див. рис. 7.1) [22].

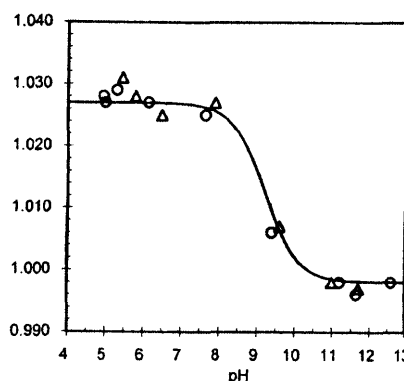


Рис. 7.2. Залежність коефіцієнтів розділення ізоотопів бору $^{10}_{11}S$ від рН для N-метил-D-глюкозиламінової смоли в розчинах борної кислоти при 10 °С (Δ) і 30 °С (○). Крива являє собою розраховані як функція рН значення $^{10}_{11}S$ з врахуванням константи рівноваги $pK = 9,22$ реакції: $B(OH)_3 + H_2O = B(OH)_4^- + H^+$

Для величин рН, менших ніж 7, $^{10}_{11}S = 1,027$, а це означає, що ізоотоп ^{10}B концентрується смолою МГС із більшою селективністю, ніж ізоотоп ^{11}B . З іншого боку, для рН, більших ніж 11, $^{10}_{11}S = 0,998$, тобто фракційний поділ ізоотопів бору не відбувається. Коефіцієнт розділення слабо залежить від зміни температури в діапазоні 10–30 °С (див. рис. 7.2). Залежність $^{10}_{11}S$ від рН нагадує криву розподілу часток H_3BO_3 у розчинах борної кислоти (див. рис. 7.1). Отримані результати підтверджують той факт, що ізоотопи ^{10}B концентруються в МГС більшою мірою, ніж ^{11}B при утворенні комплексів бору з тетрагональною симетрією, порівняно з тригональною.

Фракціонування ізоотопів бору з використанням промислових зразків борселективних іонообмінних смол глюкозиламінового типу Diaion CRB02 і Amberlite IRA743 у динамічному режимі було здійснено в дослідженні [77]. Вивчено залежність коефіцієнтів розділення ізоотопів бору від форми смоли (основна або сульфатна) і температури (25 і 50 °С). Коефіцієнт розділення ізоотопів бору ^{10}B і ^{11}B у ході однієї стадії змінюється від значення $^{10}_{11}S = 1,010$ до $^{10}_{11}S = 1,022$ залежно від температури і форми смоли. Смола в основній формі має кращі характеристики розділення ізоотопів бору, ніж у сульфатній. Форма хроматограм суттєво залежить від рН рухомої фази. Майже ідеальні хроматограми можуть бути отримані для смоли Diaion CRB02 в основній формі при температурах 25 і 50 °С і рН = 0,81 та 0,75 відповідно, у сульфатній формі – для 50 °С при рН = 1,18. Для смоли Amberlite IRA743 в основній формі зазначені хроматограми спостерігаються при рН = 0,83 для обох температур. Автори [77] припускають, що у фазі смоли існують як чотирьохкоординовані $B(OH)_3(OC)_2$, так і трьохкоординовані $B(OH)(OC)_3$ форми похідних борної кислоти.

1. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана.- М.: Наука, 1967.- С. 5.
2. Norman J. C. Boron, Mining Eng (USA) 1998,50.- № 6.- С. 28-30.
3. Смирнова Г. М., Ткачев К. В., Скотникова Г. П., Прудникова А. П., Зиянгирова В. Н. Состояние и тенденции развития производства борных соединений за рубежом / Труды Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ), 1991.- Вып. 68.- С. 3-8.
4. Ткачев К. В., Плышевский И. С. Технология неорганических соединений бора.- Ленинград: Химия, 1983.- 208 с.
5. Петров Б. А. Технично-економическіе проблемы извлечения бора из гидромінерального сырья / Труды Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ), 1983.-Вып. 56.-С. 36-47.
6. Мельник Л. О., Трачевский В. В., Высоцкая О. А. Перспективы организации промышленного производства борсодержащих соединений в Украине.- Хімічна промисловість України.- 1998.-№2.-С. 14-16.
7. Государственный стандарт Украины «Воды минеральные питьевые», ДСТУ № 878-93.
8. Отчет о НИР «Изучить особенности формирования и физиологического действия углекислых гидрокарбонатных натриевых вод Украины, содержащих бор, провести комплексные, геологические, гидрогеологические, физико-химические, микробиологические и физиологические исследования с целью определения отдельных сторон механизма их действия». Одесский НИИ курортологии.- Одесса, 1984.
9. Kriiger P. //Radiat. Res., 1955, vol. 3.- P. 1.
10. Hatanaka H, Sano K. Z. Neurol., 1973, vol. 204 - P. 309.
11. Денисов Л. А. Гигиеническое значение геогидрохимических особенностей Московского региона. Гигиена и санитария. 2000.-№ 1.-С. 18-22.
12. Tomoko O., Kiichi S., Masahiro T., Minoru K., Akihisa T., Mutsuo K, Takako A. Исследование содержания бора в питьевой воде. J. Jpn. Water Works Assoc. 1998, 67, № 10.- С. 36-43.
13. Laity Ch. Techn. Sci. meth., 1996, N 10.- P. 707-711.
14. Борная кислота и ее соли: запрещение применения. Безопасность лекарств. Экспресс-информация. 1996.- № 10.- С. 42.
15. Альберт А. Избирательная токсичность. В 2-х т.- М.: Медицина, 1989.
16. Рейвн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника. В 2-х т.-М.: Мир, 1990.
17. Waggott J. Water Res., 3, 749 (1969).
18. Алекперов Э. Р. //ЖПХ, 1991.- № 2.- С. 434-437.
19. Матерова Е. А., Валяшко М. Г., Паришкова Е. В., Бенина С. Б. //Вести. ЛГУ. Серия физ. и хим., 125 (1961).
20. Самборский И. В., Вакуленко В. А., Потапенко Л. П., Петров Б. А., Деркач Л. П. Сорбция боратов различными ионитами. Теория и практика сорбционных процессов. Вып. 14, Изд-во Воронежского ун-та.-Воронеж, 1981.
21. Матерова Е. А., Рожанская Т. И. Журн. неорг. химии, 6, 177(1961).
22. Yoneda Y., Uchijima T. and Makishima S. J. Phys. Chem., 63, 2057 (1959).
23. Matsumoto H., Matsui T., Kondo K. J. Chem. Eng. Jap. 1999, 32, N 2, 190-196.
24. Kakihana H., Kotaka M., Satoh S., Nomura M., Okamoto M. Bull. Chem. Soc. Jpn. V. 50 (1), 158-163 (1977).
25. Леонтьева Г. В. ЖПХ, 1990.-Т. 63.-№ 12.-С. 2675-2679.
26. Леонтьева Г. В. ЖПХ, 1991.- Т. 64.- № 2.- С. 431-433.
27. Reimann R, Boicholm J. Kemenergie, 1989,V. 32, N 7, P. 281-283.
28. Nomura J., Ishibashi Y., Kaneda A. Selective separation of borate ions in water. USA Patent N 4666883, Class: CO 2F 001/28, May 19,1987.
29. Кононова Г. Н., Реджепов Б. А. Журн. физ. химии. 1997, 71, №2,-С. 359-361.
30. Кононова Г. Н., Реджепов Б. А. Журн. физ. химии. 1997, 71. №6.- С. 1077-1080.
31. Sahin S. Bull. Chem. Soc. Jpn, V. 69, (7), 1917-1920 (1996).
32. Sonoda A., Makita Y., Ooi K, Takagi N. and Hirotsu T. Bull. Chem. Soc. Jpn. V. 73 (5), 1131-1133 (2000).
33. Badruk M., Kabay N., Demircioglu M., Mordogan H., Ipekoglu U. Separ. Sci and Technol., 1999,34, N 13, p. 2553-2569.
34. Badruk M., Kabay N., Demircioglu M., Mordogan H., Ipekoglu U., Separ. Sci and Technol., 1999, 34, N 15, 2981-2985.
35. Rosset R., Fould H., Chemla M, Labrousse H., Hure J. and Tremillon B. Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, 607.
36. Hatanaka H. and Watanabe T. IgakuNo Ayumi, 76,181 (1971).
37. Mishima Y. Pigment Cell. 1,215 (1973).
38. Perie M., Perie J., Chemla M, Camp J. J. Electroanal. Chem. 1994. V. 365. P. 107.
39. Перье М., Перье Ж. Электрохимия.- Т. 32.- № 2.- С. 284-289 (1996).
40. Pallet B. These. Universite P. ef M. Curie. Paris, 1987.
41. Metayer M, Langevin D., Roudesli S., Ouahid S. // Extended abstract "International Conference on Membrane Electrochemistry ANAPA 94", International Standard Book Number 2-907503-05-7.
42. Ланжевен Д., Метайе М., Лаббе М., LUanno K. Электрохимия. 1996, 32.- № 2.- С. 265-272.
43. Mesmer R. E., Baes J. C. F. and Sweeten F. H. Inorg. Chem., 11,537(1972).
44. Barres M. Rev. Chim. Miner., 1967. V. 4, P. 803.
45. Ingri N. Svensk Kemisk Tidskift, 1963, 75, P. 4.
46. Zachariasen, W. H. ActaCrystallogr., 1954,7,305.
47. Zachariasen, W. H. ActaCrystallogr., 1963,16,385.
48. Muetterties E. "The Chemistry of Boron and Its Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York (1967).
49. Shen G.-J., PengZ.-H., Huang K-Y., Shi Y.-H. Chem. J. Chin. Univ., 20, №10, P. 1538-1541(1999).
50. Tomizawa T. Denki Kagaku. 47, P. 602, (1979); 49. P. 339, 503, (1984); 51. P. 686(1983).
51. Everest D. A., Popiel W. J. J. Chem. Soc., (1956) 3183.
52. Барпе П. Кинетика гетерогенных процессов.- М.: Мир, 1976.-С. 399.
53. Вольхин В. В., Леонтьева Г. В., Томчук Т. К. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1986.- № 4.- С. 65-68.
54. Ochme Ch. La nuva chimica, 1972, v. 48, N 7, p. 25-33.
55. DobiasJ. Oberfiache Surface, 1976, v. 17, N 12, p. 268-271.
56. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов.-Л.: Химия, 1983.-295 с.
57. Гюде Г. К. Химия боратов.- Рига: Изд-во АН Латв. ССР, 1953.
58. Кешан А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование.- Рига: Изд-во АН Латв. ССР, 1955.
59. Kunin, R. J. J. Am. Chem. Soc. 69, 2874 (1947).
60. Muto S. J. Chem. Soc. Jap. 30, 881 (1957).
61. BrodyJ. K. Anal. Chem., V. 30, 1909 (1958).
62. Шварц Е. М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами.-Рига: Зинатне, 1990.-С 16-21.
63. Никольский В. П., Матерова Е. А., Воменко М. Г. Ионно-обменные методы извлечения бора из природных вод и других растворов // Современные методы анализа. М.: Наука, 1965.-С. 312-322.
64. Yoshimura K., Miyazaki Y., Ota F., Matsuoka S. and Sakashita H. J. Chem. Soc, Faraday Trans., 94, 683 (1998).
65. Ярославцев А. Б. Успехи химии, 66, № 7, (1997) С. 641-660.
66. Николаев А. В., Рябинин А. И. // Докл. АН СССР. 1972. 207. № 1.- С. 149-152.
67. Шереметьева А. И., Данилов В. П., Баранник В. П. // Химико-океанографические исследования.- М.: Наука, 1977.-165 с.
68. Рейтен Х. Т. Образование, приготовление и свойства гидратированного диоксида циркония // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов.- М.: Мир,1973.- С. 332-384.
69. Горлов Е. А., Кардашина Л. Ф., Розенталь О. М., Фотиева А. А. Неорганические материалы, 1997, 33, № 6.- С. 715-717.

70. Ahrland S., Grenthe L., Noren B. Acta Chem. Scand., 14, 1059 (1960).
71. Morimoto T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 48 (1970), P. 3746.
72. Николаев А. В., Афанасьев Ю. А. Краткий курс радиохимии.-М., 1969.-С. ПО.
73. Yoneda Y., Uchijima T. and Makishima S., J. Phys. Chem., 63, 2057 (1959).
74. Urgell M. M., Iglesias J., Casas J., Saviron J. M. and Quintanilla M. Third United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, A/CONF, 28 / Spain May (1964), p. 491.
75. Hirao T., Kotaka M. and Kakihana H. Nippon Kagaku Kaishi, 1973,1477.
76. Kotaka M., Murayama K. and Kakihana H. Nippon Kagaku Kaishi, 1973,1482.
77. Oi T, Shimazaki H., Ishii R., Hosoe M., Separ. Sci. and Technol.,32,№ 11, p. 1821-1834(1997).

V. Yu. Atamaniouk, V. V. Trachevskiy

SORPTION AND ION-EXCHANGE METHODS OF BORON SEPARATION FROM NATURAL WATERS

The review of state of research and practical use of sorption and ion-exchange processes for boron separation from artesian, mineral and seawater, brines and bitterns is given. An estimation of the proportion of the most probable forms of borate species in solution and adsorbent phase is presented. The processes of adsorption separation, using ion-exchange resins, boron specific resins and inorganic adsorbents are compared. The ion-exchange separation of boron isotopes B and B, using different ion-exchangers is reported.