

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544

СОРБЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ АНИОНООБМЕННЫМИ ВОЛОКНАМИ ФИБАН

© 2023 г. Е. А. Буцких¹, И. В. Воронюк^{1,*}, Т. В. Елисеева¹, А. П. Поликарпов², А. А. Шункевич²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”,
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

²Государственное научное учреждение “Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси”,
Сурганова, 13, Минск, 220072 Республика Беларусь

*e-mail: i.voronyuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.08.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

В работе проведено исследование сорбции борной кислоты из водных растворов волокнами марки ФИБАН (“Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси”, Беларусь), имеющими в своем строении функциональные аминокислотные группы. Установлена возможность использования волокнистых материалов ФИБАН А-1, А-5 и А-6 для извлечения соединений бора из водных растворов. Согласно кинетическим кривым сорбции отмечена высокая скорость сорбции борной кислоты высоко- и низкоосновными анионообменниками. Также в работе оценены некоторые равновесные характеристики сорбции аналита исследуемыми сорбентами. Выявлен сложный многовариантный механизм поглощения борной кислоты волокнами ФИБАН А-1 и А-5, который включает как хемосорбционное поглощение H_3BO_3 аминокислотными группами сорбентов в области низких концентраций, так и возможность образования и закрепления в фазе ионообменника полиборатов в области высоких концентраций (сверхэквивалентная сорбция).

Ключевые слова: борная кислота, бор, сорбция, ионообменное волокно

DOI: 10.31857/S0044185623700146, **EDN:** SYHMOX

ВВЕДЕНИЕ

Основным источником загрязнения воды бора и его соединениями является антропогенное воздействие. Соединения бора попадают в окружающую среду из сточных вод атомных электростанций [1, 2], различных производств, например, металлургических [3], керамических и фармацевтических [4], а также вследствие неконтролируемого использования боросодержащих удобрений [5, 6].

Для извлечения бора из водных сред могут использоваться сорбционные технологии с использованием как борселективных сорбентов (например, Purolite S-108, Dow Chemical BSR-1, Rohm and Haas IRA743, Granion D 403 и другие [7–10]), так и гранулированных анионообменников (например, ЭДЭ-10П, АН-2ф, АВ-17, АН-31, АВ-1, СБ-1 [1, 2, 11–13]).

Борселективные сорбенты представляют собой зачастую макропористые стирол-дивинилбензолные комплексообразующие сорбенты с метилглюкаминowymi функциональными группами. Механизмом закрепления борной кислоты на

таких материалах является хемосорбция с образованием комплексов с борат-ионами [8, 9]. Механизм сорбции на сорбентах с функциональными аминокислотными группами менее изучен, однако также не исключается возможность хемосорбционного закрепления бората в фазе анионообменника [1, 13–15].

Следует отметить, что несмотря на большой ассортимент борселективных сорбентов, изучению сорбции борной кислоты анионообменниками, имеющими в своей структуре в качестве ионогенных групп амины различной основности, посвящается большое число исследований, начиная со второй половины 20 века [13, 14] и по настоящее время [1, 15, 16].

На данный момент появляются работы по созданию сорбентов, которые могут заменить гранулированные. В статьях [17, 18] рассматривается возможность применения борселективных сорбентов в альтернативной геометрической форме — форме волокон. Благодаря пространственной доступности активных центров, располагающихся на поверхности таких сорбционных материалов,

Таблица 1. Емкостные характеристики волокнистых сорбентов марки ФИБАН

Сорбент	Количество поглощенного сорбтива, ммоль/г
ФИБАН А-1	1.3
ФИБАН А-5	2.4
ФИБАН А-6	1.4

можно добиться как лучших кинетических, так и емкостных характеристик [17–19].

Целью настоящей работы было установление возможности использования волокнистых ионообменников с функциональными аминогруппами для извлечения борной кислоты из водных растворов в широком диапазоне концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбтива в работе выбрана борная кислота (х. ч., ООО “Спектр-Хим”), контроль концентрации которой в растворе осуществляли методом алкалометрического титрования в присутствии нейтрализованного глицерина с использованием в качестве индикатора раствора фенолфталеина [20].

В качестве сорбентов в работе использовались ионообменные волокна различной основности марки ФИБАН (“Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси”, Беларусь): А-1 — полипропиленовое волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола, содержащее в качестве функциональной группы четвертичное аммониевое основание; А-5 — полиакрилонитрильное волокно с вторичными и преимущественно третичными аминогруппами и небольшим количеством карбоксильных групп; А-6 — полиакрилонитрильное волокно с третичными и четвертичными аминогруппами. Перед работой сорбенты переводили в ОН-форму, подготовка осуществлялась по стандартным методикам.

Сорбцию борной кислоты анионообменными волокнами проводили в статических условиях при постоянном перемешивании на орбитальном шейкере BioSan OS-20 (250 об./мин) при температуре $T = 298 \pm 3$ К, соотношение массы набухшего волокна к массе раствора составляло 1 : 400.

Кинетические кривые сорбции получали в условиях ограниченного объема. Степень завершенности сорбционного процесса рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{Q_t}{Q_{\max}}, \quad (1)$$

где Q_t — емкость волокна по борной кислоте в момент времени t , ммоль/г; $Q_{\max}$ — максимальная емкость сорбента, ммоль/г. Количество погло-

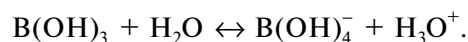
щенного сорбтива волокнами определяли по убыли концентрации H_3BO_3 в растворе.

Равновесные характеристики оценивали по изотермам сорбции, полученным методом переменных концентраций.

Исследование структуры анионообменных волокон до и после сорбции борной кислоты ($C = 0.1$ моль/дм³) проводили методом ИК-спектроскопии. Спектры образцов снимали на приборе Brucker VERTEX-70 в интервале волновых чисел 4000–400 см^{–1} в режиме пропускания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Борная кислота является слабой одноосновной кислотой ($pK_a = 9.24$), которая растворяется в воде по типу кислот Льюиса за счет присоединения гидроксильного иона из воды [21]:



В зависимости от концентрации бора в водных растворах он может находиться в различных молекулярных и ионных формах. При низких концентрациях (<0.02 М) в водных растворах преимущественно находятся формы $\text{B}(\text{OH})_3$ и $\text{B}(\text{OH})_4^-$; при высоких концентрациях (0.025–0.6 М) в диапазоне рН 6–10 образуются полиборат-ионы различного состава $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ [22]. Вследствие этого следует обращать внимание на исследуемый концентрационный диапазон растворов сорбтива.

Установление возможности применения анионообменных волокон марки ФИБАН для извлечения $\text{B}(\text{OH})_3$ из водных растворов проводили на основе сравнения их статических емкостей по борной кислоте при концентрации внешнего раствора 0.1 М (табл. 1).

Все исследуемые волокна способны к поглощению борной кислоты из водных растворов, однако отмечено, что сорбенты с низкоосновными группами обеспечивают больший процент извлечения аналита: А-5 > А-6 > А-1.

В дальнейшей работе проведено сравнение кинетических и равновесных характеристик сорбции волокнами А-1 и А-5, содержащих в качестве функциональных групп амины различной основности, соответственно, только четвертичные аммониевые основания или третичные и вторичные аминогруппы.

Кинетические кривые сорбции борной кислоты из водных растворов анионообменными волокнами ФИБАН А-1 и ФИБАН А-5 представлены на рис. 1.

На высокоосновном сорбенте отмечается более низкая скорость достижения равновесного

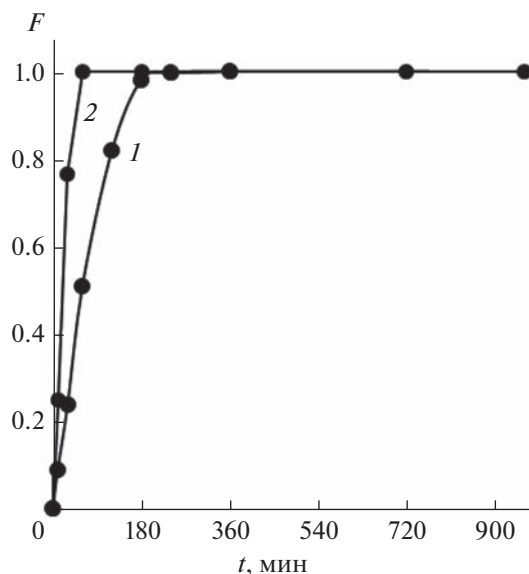


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции борной кислоты анионообменными волокнами: 1 – ФИБАН А-1; 2 – ФИБАН А-5 ($C_0 = 0.1$ М).

состояния, по сравнению с низкоосновным. Установлено, что время достижения равновесия в системе раствор борной кислоты – анионообменное волокно ФИБАН А-1 составляет 240 мин, для ФИБАН А-5 – 60 мин. Высокая скорость сорбционного процесса на волокнах может быть преимуществом по сравнению с гранульными аналогами [15].

Равновесные характеристики сорбции борной кислоты анионообменными волокнами различной основности исследовали на основе анализа изотермы сорбции в диапазоне концентраций сорбтива 0.005–0.5 моль/дм³ (рис. 2).

Полученные зависимости емкости волокон от концентрации борной кислоты в растворе имеют сложный вид. Так, изотерма сорбции H_3BO_3 волокном ФИБАН А-5 имеет вид S-образной кривой, относится по классификации IUPAC к IV-классу, на кривой отмечается два “плато” в области низких и высоких концентраций. При сорбции борной кислоты волокном А-1 также наблюдается кривая с перегибом вблизи концентрации внешнего раствора 0.25 моль/дм³, однако четкого второго “плато” не наблюдается. Полученные данные свидетельствуют о полимолекулярном характере поглощения H_3BO_3 .

В работе проведен анализ изотерм сорбции до точек перегиба на первом “плато” (рис. 3) на основе линеаризации полученных данных в координатах уравнений сорбции (табл. 2).

Оценка применимости используемых моделей сорбции к экспериментальным данным проводилась на основании анализа величин

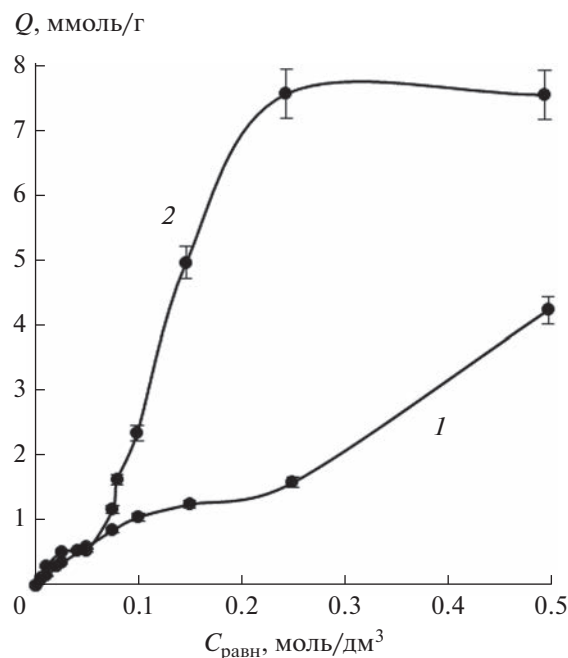


Рис. 2. Изотермы сорбции борной кислоты анионообменными волокнами: 1 – ФИБАН А-1; 2 – ФИБАН А-5.

достоверности аппроксимации (R^2) полученных зависимостей в линеаризованных координатах уравнений сорбции (табл. 3).

Согласно рис. 3б и табл. 3 можно сделать вывод о том, что модель Ленгмюра лучше других описывает характер сорбционного поглощения борной кислоты волокном ФИБАН А-1 в равновесных условиях. При этом изотерма сорбции H_3BO_3 волокном ФИБАН А-5 имеет более неоднозначный характер, величины R^2 указывают на то, что уравнение Темкина лучше описывает полученную зависимость, однако, как видно на рис. 3а, результаты нельзя назвать удовлетворительными.

Таблица 2. Уравнения сорбции, используемые в работе

Модель сорбции	Уравнение
Ленгмюра	$Q = Q_{\text{моно}} \frac{K_L C_{\text{равн}}}{1 + K_L C_{\text{равн}}}$
Фрейндлиха	$Q = \beta C_{\text{равн}}^{1/n}$
Темкина	$\frac{Q}{Q_{\text{моно}}} = \frac{1}{\alpha} \ln(K C_{\text{равн}})$

где Q – емкость сорбента, ммоль/г; $Q_{\text{моно}}$ – емкость монослоя, ммоль/г; K_L – константа сорбционного равновесия Ленгмюра; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация сорбтива во внешнем растворе, моль/дм³; n, β – константы уравнения Фрейндлиха; α – константа уравнения Темкина, K – константа сорбционного равновесия Темкина.

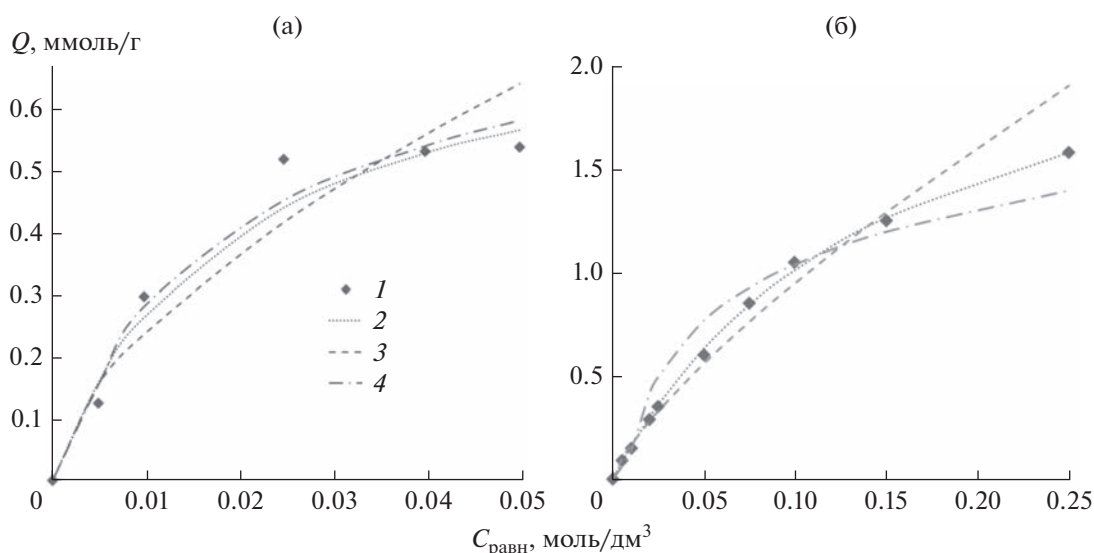
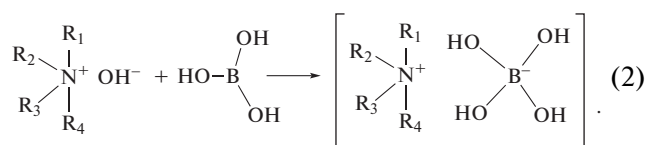


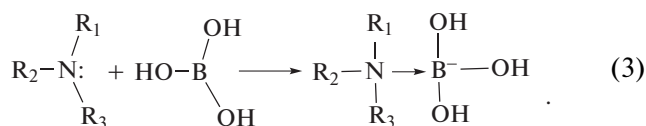
Рис. 3. Начальный участок изотерм сорбции борной кислоты волокнами ФИБАН А-5 (а) и ФИБАН А-1 (б): 1 – экспериментальные данные, 2–4 – изотермы, рассчитанные по данным линейаризации в координатах уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина соответственно.

Можно предположить, что данное явление связано с неравномерным заполнением сорбционного слоя на поверхности волокна А-5, в структуре которого находятся как третичные, так и вторичные аминогруппы. Фаза сорбента А-1 монофункциональна и содержит только четвертичные аммониевые основания в качестве реакционных центров, поэтому распределение сорбтива идет более равномерно.

При анализе изотерм сорбции во всем изученном диапазоне концентраций, можно прийти к выводу о том, что механизм поглощения борной кислоты анионообменными волокнами сложен и многовариантен. Исходя из свойств сорбтива, можно предполагать, что в области низких концентраций закрепление борной кислоты осуществляется за счет хемосорбции с образованием комплекса с участием ОН-группы сорбента. Например, взаимодействие четвертичного аммониевого основания с молекулой борной кислоты может проходить по следующей схеме:



Возможность протекания подобной реакции на ионообменниках приводится авторами работ [1, 15]. Такое взаимодействие возможно и в случае рассмотрения сорбции на анионообменнике А-5. Однако следует учитывать, что третичные и вторичные аминогруппы лишь частично диссоциированы, поэтому протекание такой гетерофазной реакции не является преобладающим механизмом поглощения борной кислоты. Вследствие того, что H_3BO_3 является кислотой Льюиса и бор имеет свободную p -орбиталь, возможно образование координационной связи типа $N \rightarrow B$ с вторичными и третичными недиссоциированными аминами, у которых атом азота имеет неподеленную электронную пару [23, 24]:



В реакциях (2) и (3) отмечается изменение координации бора из тригональной конфигурации в тетрагональную. Данный механизм закрепления сорбтива на поверхности сорбента подтверждается ИК-спектрами волокон после поглощения борной кислоты (рис. 4)

Так, на ИК-спектрах образцов волокна, насыщенного борной кислотой ($C_0 = 0.1$ М), появляются полосы поглощения для ФИБАН А-1 (рис. 4а)

Таблица 3. Параметры моделей сорбции борной кислоты анионообменными волокнами

Модель сорбции	R^2	
	ФИБАН А-1	ФИБАН А-5
Ленгмюра	0.990	0.929
Фрейндлиха	0.989	0.888
Темкина	0.929	0.945

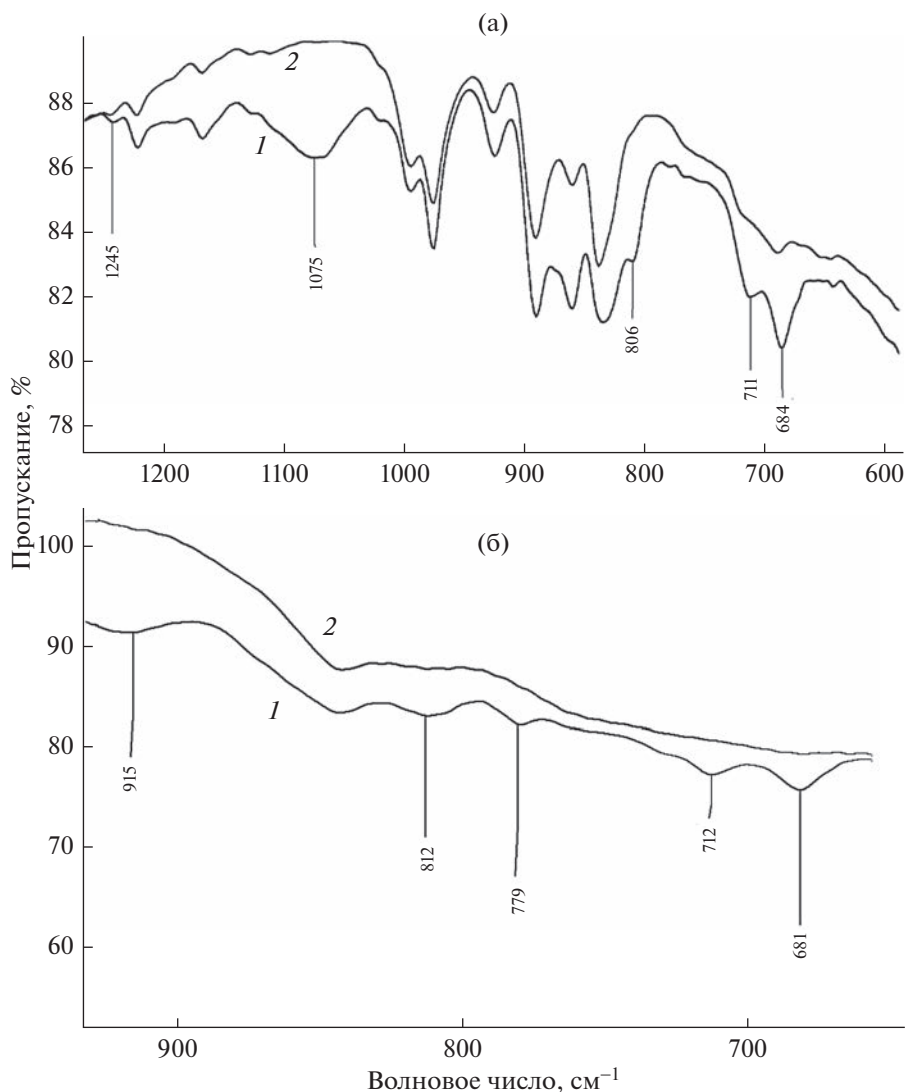


Рис. 4. ИК-спектры образцов волокон ФИБАН А-1 (а) и А-5(б): 1 – форма, насыщенная борной кислотой, 2 – форма свободного основания.

в области $711, 648 \text{ см}^{-1}$, для ФИБАН А-5 в области $779, 714 \text{ см}^{-1}$, соответствующие связи В–О, атом бора в которой находится в тетраэдрической координации. Однако в спектрах сорбентов также наблюдается появление полос поглощения в области $1075, 806 \text{ см}^{-1}$ для ФИБАН А-1 и $915, 812 \text{ см}^{-1}$ для ФИБАН А-5, которые характерны для связи В–О, в которой атом бора находится в тригональной координации. Данный факт связан с тем, что в области концентрации выше 0.025 М борная кислота присутствует в форме полиборатов и помимо реакций (2) и (3) возможна сорбция ассоциатов $\text{В}_3\text{О}_3(\text{ОН})_4^-$, где бор находится в тригональной конфигурации. Предположение о дополнительном механизме поглощения хорошо коррелирует с наблюдаемым явлением сверхэквивалентной сорбции борной кислоты в области

высоких концентраций (рис. 2). Это объясняет величины емкости сорбента ФИБАН А-5 относительно аналита, превышающие полную обменную емкость, указанную производителем. Сверхэквивалентная сорбция наблюдается не только на волокнистых, но и на гранульных сорбентах [1, 2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе установлена возможность применения анионообменных волокон марки ФИБАН как альтернативы высокоосновных и низкоосновных гранульных анионообменников при извлечении борной кислоты из водных растворов. Отмечена высокая скорость сорбции исследуемого соединения бора, что является важным преимуществом по сравнению с сорбентами другой геометрической формы.

Выявлено различное поведение низко- и высокоосновных волокон по отношению к борной кислоте в условиях равновесия. Отмечен многовариантный характер поглощения борной кислоты на сорбенте А-5, что обуславливает заполнение монослоя сорбента в области более низких концентраций, чем для высокоосновного образца А-1. Кроме того, величины емкости волокон при высоких концентрациях бора указывают на сверхэквивалентное поглощение сорбтива за счет формирования в фазе сорбента полиборатов.

Предполагаемые механизмы сорбции подтверждаются ИК-спектроскопическим исследованием волокнистых материалов до и после извлечения борной кислоты. В спектрах сорбентов, насыщенных борной кислотой, наблюдается появление полос поглощения, характерных для бора, находящегося как в тетрагональной, так и в тригональной конфигурации.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0009.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винницкий В.А., Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6. С. 84.
2. Винницкий В.А., Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. 2013. № 20. С. 81.
3. Каспаров О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 671. <https://doi.org/0.7868/S0044185613060065>
4. Помогаева В.В., Новикова В.Н. // Российский инженер. 2017. Т. 3. № 2. С. 40.
5. Магомедов А.С., Макарова А.С., Батукаев А.А. // Известия Чеченского государственного университета. 2019. № 2. С. 41.
6. Аристархов А.Н., Яковлева Т.А. // Агрохимия. 2019. № 2. С. 21.
7. Alharati A., Valout J.-P., Urbaniak S. et al. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2018. V. 131. P. 227. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.07.019>
8. Boncukcuoğlu R., Yılmaz A.E., Kocakerim M.M., Çopur M. // Desalination. 2004. Vol. 160. № 2. P. 159. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90006-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90006-9)
9. Попов Г.В. // ГИАБ. 2015. № 63. С. 261.
10. Говорова Ж.М. // Вода и экология: проблемы и решения. 2017. № 1. С. 3.
11. Nasef M.M., Nallappan M.L., Ujang Z. // Reactive and Functional Polymers. 2014. Vol. 85. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.10.007>
12. Алексеев Л.С., Ивлева Г.А., Аль-Амри З. // Вестник МГСУ. 2011. № 8. С. 312.
13. Запевалов М.А., Тулупов П.Е., Костин В.И., Сергиенко В.И. // Журн. прикладной химии. 1982. Т. 55. № 1. С. 148.
14. Измайлова Д.Р., Мелешко В.П. // Теория и практика сорбционных процессов. 1968. № 2. С. 37.
15. Луинов И.Н., Первова И.Г., Никифоров А.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 42.
16. Belova T.P., Ershova L.S. // Heliyon. 2021. V. 7. Iss. 2. e06141. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06141>
17. Ting T.M., Nasef M.M., Aravindan D. et al. // J. Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 3. P. 105208. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105208>
18. Afolabi H.K., Nasef M.M., Ting T.M. et al. // Arabian J. Chemistry. 2021. V. 14. № 12. 103453. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103453>
19. Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х., Григорьева А.В., Камалтдинов И.М., Мавлетов М.В., Ковалева Л.А., Ахатов И.Ш. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 483. <https://doi.org/10.7868/S0044185615050277>
20. Мелентьева Г.А., Антонова Л.А. Фармацевтическая химия. М.: Медицина, 1985. С. 107.
21. National Center for Biotechnology Information. PubChem. Compound Summary. Boric acid. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Boric-acid>. (Дата обращения: 29 июня 2022 г.)
22. Kochkodan V., Darwish N.B., Hilal N. // Boron separation processes. 2015. V. 2. P. 35.
23. Ворончихина Л.И., Журавлев О.Е., Суворова А.М. // Вестник ТвГУ. Серия “Химия”. 2019. № 4(38). С. 132. <https://doi.org/10.26456/vtchem2019.4.15>
24. Котенева И.В., Сидоров В.И., Мясоедов Е.М., Котлярова И.А. // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 8. С. 35.
25. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: “Высшая школа”, 1971. 264 с.