

УДК 544.012+544.623+544.726

*Є.О. Коломієць, Т.В. Мальцева, Ю.С. Дзязько***ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ІОНІТИ ДЛЯ ВИБІРКОВОЇ ЕЛЕКТРОДЕІОНІЗАЦІЇ РОЗВЕДЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ****Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ**

Роботу спрямовано на вирішення проблеми створення композиційних іонітів, які поєднують селективність та високу швидкість перенесення іонів. Гелеві іонообмінні смоли модифікували гідратованими оксидами Zr, Ti, Sn, Fe, одержані матеріали досліджували із застосуванням СЕМ, ТЕМ та електронної мікроскопії. Встановлено, що при застосуванні органічного гелеутворювача у гідрофобних порах полімерних катіоніту та аніоніту утворюються дендритні агрегати наночастинок, розмір яких не перевищує 10 нм. Синтезовані композити переважно сорбують арсеновмісні аніони із 0,1 М розчину KCl, статична обмінна ємність становить 15 мг·г⁻¹, у той час як немодифікований іоніт ці токсичні домішки за цих умов практично не сорбує. Модифікування станум(IV) оксидом аніонообмінної смоли призводить до підвищення її електропровідності з 0,042 до 0,078 Ом⁻¹·м⁻¹, а катіонообмінної – з 0,081 до 0,331 Ом⁻¹·м⁻¹. Висунуто припущення, що таке підвищення обумовлено створенням безперервної провідної сітки водневих зв'язків у гідрофобних порах полімеру за рахунок неорганічної складової. Підтвердженням цього є відповідність еволюції електропровідності теорії перколяції. Композиційні іоніти застосовано для електродеіонізаційного вилучення токсичних іонів із комбінованих розчинів, які містять також іони Ca²⁺, Mg²⁺ та SO₄²⁻. За оптимальних умов ступінь вилучення іонів Cd²⁺ становить 44%, а вміст іонів HCrO₄⁻ у діалізаті не перевищує ГДК.

Ключові слова: органо-неорганічні іонообмінні матеріали, електродіаліз, електродеіонізація, оксид, агрегати наночастинок.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-18-25

Вступ

Розробка нових ефективних, екологічно чистих, енергозберігаючих методів і матеріалів для очищення промислових стоків від токсичних домішок, одержання високоякісної питної води, а також високочистої води є одним з пріоритетних завдань науки. Сорбційні методи видалення, розділення і концентрування цінних або токсичних домішок водних розчинів залишаються найбільш ефективними, особливо при застосуванні іонообмінних сорбентів, які характеризуються не тільки вибірковістю до тих або інших компонентів, але й високою швидкістю сорбції, зокрема під впливом напруженості електричного поля. Сучасний ринок пропонує, здебільшого, іонообмінні, рідше хелатні смоли, для яких поєднання вказаних властивостей є непритаманним: сорбція на селективних смолах відбувається повільно [1], а вибірковість іонітів, які містять

лише іонообмінні групи, – досить низька [2,3].

Раніше встановлено, що надання сорбентам комплексу вказаних функціональних властивостей досягається введенням наночастинок неорганічної складової до іонообмінної полімерної матриці [4–8]. Селективність досягається за рахунок модифікатора, у деяких випадках це обумовлено комплексоутворюючою здатністю функціональних груп інкорпорованого неорганічного іоніту [9]. Відомі методи модифікування передбачають утворення агрегатів наночастинок [7,8] або одночасно неагрегованих і агрегованих наночастинок модифікатора [6]. Проте, в залежності від кількості введеної неорганічної складової, остання може як покращувати, так і погіршувати функціональні властивості полімерного іоніту, такі як електропровідність, обмінна ємність тощо. Це практично унеможлиблює відтворюваність необхідних функціональних

властивостей іонітів. Логічно передбачити, що для забезпечення такої відтворюваності іоніт повинен містити частинки лише певної форми та розміру.

Одним з показників, які вказують на гомогенність композитів, є відповідність залежностей електропровідність–вміст модифікатора в перколяційній моделі [10]. Як свідчить аналіз літератури, лише дані для композитів на основі полі(2,6-діметил 1-1,4-фенілендіоксиду), які містять силікагель, є найбільш наближеними до перколяційної моделі [11]. В інших випадках відповідність цій моделі не спостерігається [6,12,13], що зумовлено неоднорідністю композитів.

Мета роботи становить розробку методики синтезу однорідних полімер-неорганічних іонітів, морфологія яких забезпечує прогнозовану еволюцію електропровідності. Задачі роботи включають синтез іонітів та їх тестування у процесах електромембранного вилучення токсичних іонів із водних розчинів.

Експериментальна частина

Для синтезу полімер-неорганічних композитів використовували гелеві смоли виробництва компанії Dow Chemical: сильноокислотну катіонообмінну смолу Dowex HCR-S (функціональні групи $-\text{SO}_3\text{H}$) та сильноосновну Dowex SBR-P, аніонообмінні властивості якої забезпечуються за рахунок четвертинних аміногруп. Основу смол являє стиролдивінілбензолна полімерна матриця, яка містить $\approx 8\%$ дивінілбензолу. Іоніти модифікували гідратованими оксидами титану, цирконію, стануму(IV) та феруму(III). Ці неорганічні іоніти виявляють підвищену вибірковість до токсичних неорганічних іонів [14]. Методика модифікування включала набухання полімеру у воді, його імпрегнування 0,1 М розчином хлориду металу, видалення необмінно сорбованого електроліту (промивання 0,01 М розчином HCl), імпрегнування гелеутворювачем, який містив уротропін і сечовину, промивання деіонізованою водою до рН 7 елюату, сушіння на повітрі до постійної маси, ультразвукове оброблення для видалення осаду з поверхні гранул та повторне сушіння. Для порівняння, при осадженні станум(IV) оксиду в аніоніті використовували також 1 М розчин NH_4OH замість гелеутворювача. У випадку модифікування аніонообмінної смоли ферум(III) оксидом, необмінно сорбований електроліт із фази полімеру не видаляли. Процедура модифікування застосовували декілька разів для одного й того ж зразка.

Вміст неорганічної складової у полімері у

вигляді дегідратованого оксиду відповідала масі зразка після випалювання при 1000°C .

Морфологію неорганічного модифікатора після випалювання вивчали методом СЕМ із застосуванням електронного мікроскопа NEO Scope JCM 5000 (JEOL), попередньо на частинки напилювали ультратонкий шар платини за допомогою пристрою NEO Coater MP-19020NCR. Для дослідження композитів методом ТЕМ використовували мікроскоп JEOL JEM 1230. Гранули попередньо подрібнювали, утворені частинки очищували за допомогою ультразвуку та висушували.

Для імпедансних вимірювань електропровідності шару іонітів у вихідній або заміщеній формах використовували призматичну комірку конденсаторного типу з титан-платинованими електродами, площа яких становила 2 см^2 , а відстань між ними – 1 см. Рідкою фазою слугувала деіонізована вода, електропровідність якої становила $3 \cdot 10^{-4}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Вимірювання здійснювали при 298 К в діапазоні частот $0,01\text{--}10^6$ Гц за допомогою імпедансної системи Autolab (Metrohm Autolab). Для кожного зразка кількість вимірювань становила 5. Значення електропровідності розраховували з плато на частотному спектрі адмітансу.

Для одержання заміщених форм іоніт витримували протягом 48 годин у 0,01 М розчинах PbNO_3 , CdNO_3 , Na_2AsO_4 або Na_2CrO_4 при співвідношенні мас твердої та рідкої фаз 1:100. В окремому випадку (аніоніт, модифікований ферум(III) оксидом), застосовували й двокомпонентний розчин (другий компонент – 0,1 М KCl). Вміст сорбованих іонів у фазі іоніту визначали за різницею концентрацій вихідного та рівноважного розчинів, які аналізували за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра Pye Unicam 8800 UV/VIS (Philips). Кожен сорбційний експеримент виконували тричі.

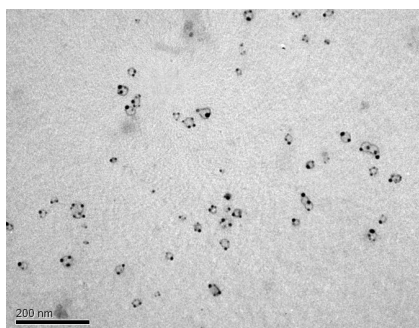
Для дослідження електродеіонізації (ЕДІ) використовували трикамерну призматичну комірку. Катодне та анодне відділення були відокремлені від центрального мембранами: катіонообмінною МК-40 та аніонообмінною МА-40 (Щекіноазот) відповідно. Використовували катіоніт, модифікований гідратованим станум(IV) оксидом. Через центральне відділення, заповнене катіонітом, у прямооточному режимі пропускали $2 \cdot 10^{-4}$ М розчин $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ зі швидкістю $12\text{ см}^3\cdot\text{хв}^{-1}$ (розчин було виготовлено на водопровідній воді). Також вивчали видалення аніонів HCrO_4^- із $2 \cdot 10^{-4}$ М розчину Na_2CrO_4 (розчин містив також 0,005 М Na_2SO_4) при застосу-

ванні аніоніту, що містив гідратований станум(IV) оксид. Для порівняння використовували інертні скляні частинки, якими заповнювали міжмембранне відділення комірки. Через електродні камери циркулював 0,1 М розчин NaNO_3 (електродеіонізація хроматвмісного розчину). У випадку видалення іонів Cd^{2+} , катодне та анодне відділення були заповнені 1 М розчинами HCl та H_2SO_4 відповідно. Періодично відбирали проби католіту, аноліту та розчину на виході з відділення знесолення, які аналізували на вміст кадмію, хрому, кальцію та магнію атомно-абсорбційним методом.

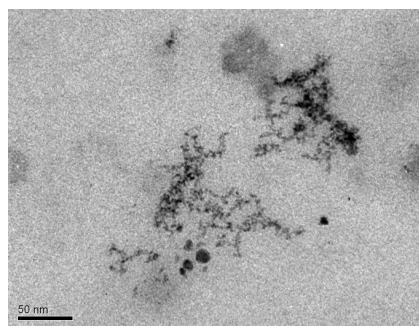
Результати та їх обговорення

Як приклад, рис. 1 ілюструє ТЕМ зображення композиту на основі аніонообмінної смоли, яка містить гідратований станум(IV) оксид. Видно, що при використанні в якості осаджувача розчину аміаку, формуються наночастинки, розмір яких становить до 10 нм (рис. 1,а). Наночастинки утворюють так звані «острівці» ($\approx 20\text{--}30$ нм), де вони розташовані досить близько одна від одної. Проте агрегати у фазі полімеру не утворюються.

Така морфологія обумовлена пористою структурою іонообмінного полімеру, яка формується при набряканні у воді або в іншому полярному розчиннику [15]. У відповідності до



а



б

Рис. 1. Вплив осаджувача на стан інкорпорованого гідратованого станум(IV) оксиду в аніонообмінній смолі:

- а – неагреговані частинки (осаджувач NH_4OH);
- б – дендритні агрегати (органічний осаджувач)

моделі Гірке, основу структури являють нанорозмірні пори (кластери), поєднані між собою більш вузькими каналами. У цих порах локалізовані функціональні групи, у яких відбувається перенесення іонів. Більші пори (декілька десятків та й навіть сотень нанометрів) відносять до міжгелевих проміжків. У цих порах розташовані гідрофобні ділянки полімерних ланцюгів. І, нарешті, найбільші пори мікронних розмірів являють собою дефекти структури.

Неагреговані наночастинки, вочевидь, формуються у кластерах і каналах і стабілізуються стінками цих пор. При обробленні іоніту уротропіном і сечовиною утворюються протяжні дендритоподібні агрегати, які, зважаючи на їх розмір, розташовуються у міжгелевих проміжках. Переміщення наночастинок із кластерів і каналів до більших гідрофобних пор, що супроводжується агрегацією, вочевидь, зумовлено реорганізацією нанорозмірних порожнин. Реорганізація може бути наслідком адсорбції органічного осаджувача на гідрофобних ділянках полімеру (так зване «отруєння іоніту» [2]).

Прийом, яких полягає у постадійному модифікуванні полімеру, дозволяє ввести до нього значну кількість неорганічної складової. У розрахунку на зневоднений оксид, до іонообмінних смол було введено від 2 до 7% (аніоніт, за виключенням модифікатора SnO_2) і від 14 до 43% (катионіт) модифікатора. Така різниця спричинена тим, що при імпрегнуванні катионообмінної смоли сіллю металу, металовмісні катіони виконують функцію як проти- так і коіонів. У випадку аніоніту, сіль металу може сорбуватися лише за необмінним механізмом. Отже, концентрація катіонів в аніонообмінному полімері є значно меншою у порівнянні з катионітом. Виключенням є станум(IV), який у розчинах високої концентрації утворює аніонні комплекси. При випалюванні полімеру неорганічні наночастинки спікаються, при цьому утворюються більші досить однорідні частинки розміром 50–100 нм (рис. 2). Форма цих частинок є близькою до сферичної.

У тих випадках, коли при модифікуванні необмінно сорбований електроліт із фази полімеру не видаляли, утворювалися не тільки наночастинки, але й масивні агрегати мікронних розмірів (рис. 3). Ці агрегати локалізовані у дефектах структури полімеру.

Розглянемо тепер еволюцію питомої електропровідності (κ) полімер-неорганічних композитів при збільшенні вмісту неорганічної складової. Величину κ визначали із широкого плато

на частотній залежності адмітансу із урахуванням геометричних параметрів комірки.

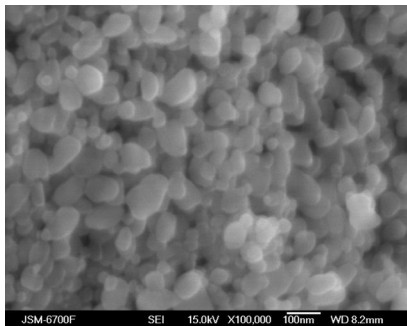


Рис. 2. СЕМ зображення SnO_2 після випалювання аніонообмінного полімеру

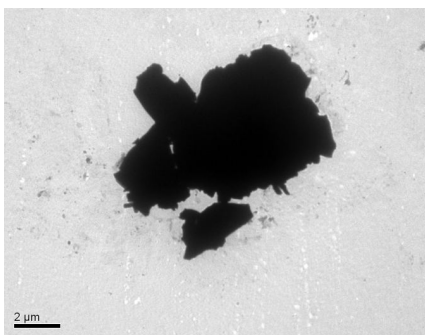


Рис. 3. Агрегати гідратованого Fe(III) оксиду у дефектах структури аніонообмінної смоли

Як видно (рис. 4), заповнення міжгелевих проміжків полімеру призводить спочатку до невеликого збільшення електропровідності. Подальше зростання кількості неорганічної складової призводить до різкого збільшення електропровідності (поріг перколяції), після цього

спостерігається плато (ZrO_2) або тенденція до стабілізації (Fe_2O_3 , TiO_2). У випадку гідратованого станум(IV) оксиду, стале значення κ , вочевидь, досягається при більшому вмісті неорганічної складової, ніж було досягнуто при модифікуванні.

Аніоніт, модифікований масивними частинками ферум(III) оксиду, демонструє нижчу електропровідність у порівнянні з вихідною смолою. Водночас, модифікування дендритними агрегатами станум(IV) оксиду підвищує електропровідність.

Теоретично, залежність електричної провідності композиційних матеріалів від вмісту модифікатора повинна відповідати теорії перколяції [10]. При низькому вмісті неорганічної складової, електропровідні частинки відокремлені одна від одної, тому провідність композиту близька до провідності матриці. Різке зростання провідності (поріг перколяції) обумовлено формуванням суцільної провідної сітки за рахунок наповнювача. Така суцільна провідна сітка, вочевидь, формується у гідрофобних міжгелевих проміжках за рахунок гідрофільних частинок модифікатора. Іншою причиною збільшення провідності може бути зменшення набухання іонітів (збільшення концентрації рухливих носіїв заряду на одиницю об'єму). Таким чином, варто очікувати, що іоніти, які містять неорганічну складову, будуть характеризуватися більшою швидкістю сорбції, ніж вихідні смоли.

Як було показано раніше, масивні агрегати у дефектах структури за рахунок додаткових осмотично активних центрів (функціональних груп модифікатора) стискають кластери та канали полімеру, внаслідок чого деякі з них не заповнюються водою при набуханні [6]. З іншої сторони, стінки гідрофільних пор розтягуються, що

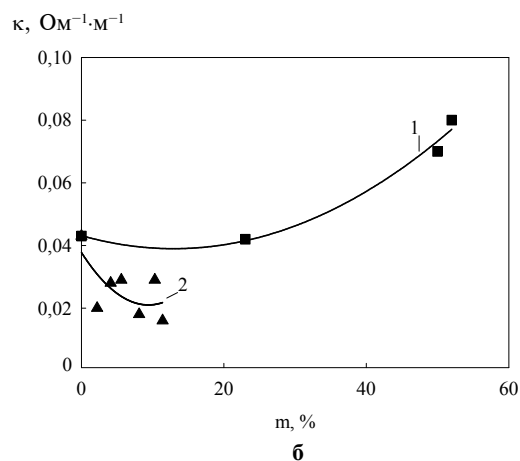
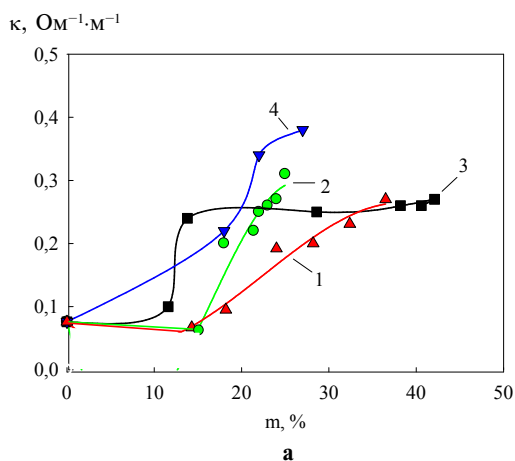


Рис. 4. Залежності провідності композиційних катіонітів (а) та аніонітів (б) у вихідній формі від кількості введеної неорганічної складової (m): а – Fe_2O_3 (1), SnO_2 (2), ZrO_2 (3), TiO_2 (4); б – SnO_2 (1), Fe_2O_3 (2)

призводить до збільшення відстані між функціональними групами (іншими словами, до збільшення рухливості протиіонів). Таким чином, постадійне модифікування масивними агрегатами призводить до флуктуацій електропровідності композиту при тенденції до її зниження.

Серед неорганічних іонітів оксидні матеріали є практично єдиними, які виявляють аніонообмінну спроможність (переважно у кислому середовищі), що обумовлено протонуванням функціональних груп $-\text{OH}$:



У лужному середовищі іоніти виявляють катіонообмінну властивість:

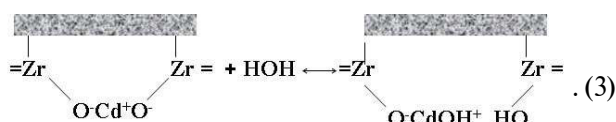


Результатом модифікування є збільшення статичної сорбційної ємності аніоніту з арсенат-іонів максимально на 35% у порівнянні з вихідною смолою, а катіоніту – на 76% з іонів Pb^{2+} (при сорбції вказаних іонів з однокомпонентного розчину). Значну обмінну ємність за арсенатовмісними іонами демонструють і аніоніти, модифіковані гідратованим ферум(III) оксидом. Так, сорбційна ємність композиту, який містить 7% модифікатора, зменшується з $27 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ (сорбція з однокомпонентного розчину) до $15 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ (сорбція з двокомпонентного розчину, який містить також $0,1 \text{ М КСл}$). У випадку немодифікованої аніонообмінної смоли, обмінна ємність стано-

вить $18 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ (однокомпонентний розчин) та зменшується до $3 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ у присутності КСл . Отже, перевагою композитів є спроможність видаляти токсичні іони із солоних і солонуватих вод.

Значення електропровідності деяких заміщених зразків наведені у табл. 1. Як видно, перехід немодифікованих смол у частково заміщену форму призводить до зниження електропровідності. Електропровідність заміщених форм композитів є вищою у порівнянні із заміщеними формами вихідних смол, незважаючи на більший вміст іонів-замісників. Це, вірогідно, може бути обумовлено гідролізом сорбованих іонів у фазі неорганічного іоніту, адже його заміщену форму можна розглядати як сіль слабкої кислоти та слабкої основи.

На прикладі іонів Cd^{2+} , схема гідролізу має вигляд:



Таким чином, вивільнюються групи $-\text{OH}$, які можуть протонуватися або дисоціювати за кислотним механізмом. Протиіони цих груп являють собою додаткові носії заряду. Окрім того, при переході у заміщену форму зменшується об'єм частинок іоніту, що призводить до збільшення концентрації рухливих носіїв заряду в одиниці об'єму композиту. Поєднання цих двох факторів, вочевидь, обумовлює більшу електропровідність заміщених форм композитів. Слід зазначити, що значна електропровідність цих

Таблиця 1

Електропровідність заміщених форм іонообмінних смол і композитів на їх основі

Модифікатор	m, %	Сорбований іон	Вміст іонів, ммоль г^{-1}	κ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$
Аніоніт				
–	0	–	0	0,042
–	0	HAsO_4^{2-}	$0,58 \pm 0,02$	$0,011 \pm 0,0005$
SnO_2	24		$0,81 \pm 0,03$	$0,042 \pm 0,0010$
	53		$1,08 \pm 0,04$	$0,071 \pm 0,0007$
	56		$1,39 \pm 0,05$	$0,0800 \pm 0,0010$
	0	HCrO_4^-	$0,48 \pm 0,02$	$0,029 \pm 0,0009$
24	$0,61 \pm 0,03$		$0,047 \pm 0,0006$	
53	$0,78 \pm 0,04$		$0,041 \pm 0,0010$	
Катіоніт				
–	0	–	0	$0,081 \pm 0,0008$
–	0	Pb^{2+}	$0,76 \pm 0,01$	$0,035 \pm 0,0011$
SnO_2	21		$0,87 \pm 0,03$	$0,055 \pm 0,0015$
–	0	Cd^{2+}	$0,82 \pm 0,03$	$0,062 \pm 0,0007$
ZrO_2	2		$0,85 \pm 0,04$	$0,077 \pm 0,0009$

матеріалів свідчить про високу швидкість сорбції іонів та іонного транспорту під впливом електричного поля.

При електродеіонізації розбавлених Cd^{2+} -вмісних розчинів (концентрація Ca^{2+} становила $1,1 \text{ ммоль}\cdot\text{дм}^{-3}$, а Mg^{2+} – $0,5 \text{ ммоль}\cdot\text{дм}^{-3}$), для повної детоксикації води та для забезпечення безперервності процесу, потік Cd^{2+} через мембрану мав становити $2,5\cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, враховуючи концентрацію розчину, швидкість його подачі та площу мембрани. На рис. 5 наведено залежності вмісту іонів Cd^{2+} у катоді (n) від часу (τ). Видно, що залежності носять прямолінійний характер за виключенням нетривалого індукційного періоду, який відповідає акумулюванню іонів у іоніті. Прямолінійна ділянка відповідає стаціонарному стану, тобто сталості струму, швидкості перенесення іонів та рН розчину на виході з відділення знесолення. Це дає підстави надавати отримані дані у вигляді потоків іонів через мембрану.

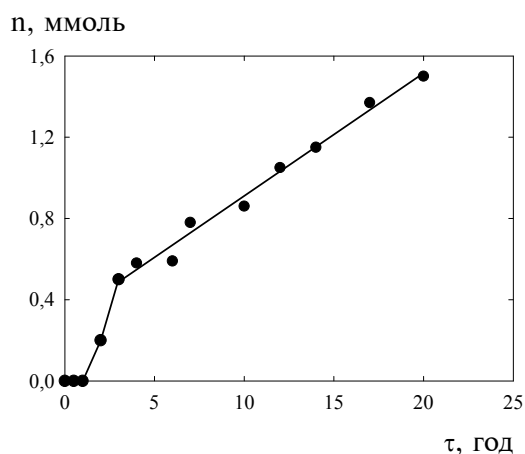


Рис. 5. Типова залежність, що ілюструє перенесення іонів Cd^{2+} через насипний шар композиційного іоніту та катіонообмінну мембрану при напрузі 5 В

У табл. 2 наведені експериментальні дані цих потоків для вихідної смоли, катіонообмінного композиту, який містить 21% SnO_2 , та інертних скляних частинок. Як видно, частинки немодифікованого іоніту поводять себе як інертні скляні частинки: величини потоків для цих матеріалів співпадають. Зі збільшенням напруги спостерігається тенденція до зменшення швидкості перенесення іонів через мембрану та збільшення ступеня очищення розчину. Таке протиріччя зумовлене осадженням нерозчинних гідроксидів кадмію на поверхні катіонообмінної мембрани та частинках іоніту внаслідок підключення розчину на межі розділу фаз. Внаслідок такого підключення рН діалізату зсувається до лужної області зі збільшенням напруги. У випадку композиту, найбільший ступінь вилучення досягається при напрузі 5 В. За цих умов знайдено найменше співвідношення концентрацій Cd^{2+} та іонів жорсткості в діалізаті (для вихідного розчину це співвідношення становить 0,12). Досягнення повного вилучення іонів, безумовно, пов'язано зі зміною геометричних параметрів комірки, а також з регулюванням швидкості розчину.

Для електродеіонізації хромовмісного розчину використовували аніоніт, який містив 24% SnO_2 , а також вихідну аніонообмінну смолу і скло. Встановлено, що при 30 В досягається потік іонів HCrO_4^- через аніонообмінну мембрану $2,4\cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, що практично співпадає із теоретично оціненим значенням. При цьому вміст Cr(VI) у діалізаті становить величину, нижчу за $0,05 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ (ГДК). При нижчих величинах напруги стаціонарний стан не досягається. В інтервалі 5–20 В напруженість електричного поля є недостатньою для забезпечення необхідної швидкості перенесення сорбованих іонів у фазі іоніту. Така поведінка характерна й для вихідної смоли, але у більш широкому інтервалі напруг (5–30 В). Подальше збільшення напруги

Таблиця 2

Електродеіонізація Cd^{2+} -вмісних розчинів

Міжмембранний наповнювач	Напруга, В	рН діалізату	Потік Cd^{2+} , $\text{моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$	Ступінь вилучення Cd^{2+} , %	Співвідношення концентрацій Cd^{2+} та іонів жорсткості в діалізаті
Полімерний катіоніт	5	$2,4\pm 0,05$	$2,0\cdot 10^{-6}$	$2\pm 0,5$	$0,12\pm 0,050$
	10	$2,5\pm 0,06$	$1,9\cdot 10^{-6}$	$3\pm 0,8$	$0,11\pm 0,040$
	15	$2,8\pm 0,10$	$1,7\cdot 10^{-6}$	$3\pm 0,4$	$0,10\pm 0,050$
Композит	5	$2,5\pm 0,07$	$1,1\cdot 10^{-5}$	$44\pm 1,5$	$0,08\pm 0,020$
	10	$2,8\pm 0,09$	$1,4\cdot 10^{-5}$	$49\pm 2,6$	$0,05\pm 0,010$
	15	$3,1\pm 0,10$	$8,8\cdot 10^{-6}$	$50\pm 2,1$	$0,02\pm 0,005$
Скло	5	$2,8\pm 0,08$	$1,8\cdot 10^{-6}$	$2\pm 0,4$	–

є недоцільним, оскільки при цьому погіршується енергоефективність процесу та деградують полімерні мембрани внаслідок локального нагріву.

Висновки

При застосуванні органічних осаджувачів у гідрофобних порах іонообмінних смол формуються дендритні агрегати наночастинок неорганічних іонітів – гідратованих оксидів багатовалентних металів. Такі агрегати, ймовірно, забезпечують додаткове перенесення іонів за рахунок створення безперервної провідної сітки у гідрофобних порах, завдяки чому композиційні іоніти демонструють вищу електропровідність у порівнянні з немодифікованими смолами. Підтвердженням цього є відповідність залежностей електропровідності від вмісту модифікатора теорії перколяції. Композиційні іоніти можуть бути застосовані для електромембранного вилучення токсичних іонів із комбінованих розчинів, які містять іони, що зазвичай присутні у воді. Випалювання полімеру призводить до утворення досить однорідних частинок оксиду. Отже, запропонований спосіб синтезу композитів може бути застосований для одержання нанопористої кераміки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Competitive removal of heavy metal ions from squid oil under isothermal condition by CR11 chelate ion exchanger* / Tavakoli O., Goodarzi V., Saeb M.R., Mahmoodi N.M., Borja R. // *J. Hazard. Mater.* – 2017. – Vol.334. – P.256-266.
2. *Helfferrich F.* Ion exchange. – New York: Dover, 1995. – 836 p.
3. *Nitrate removal using Purolite A520E ion exchange resin: batch and fixed-bed column adsorption modeling* / Nur T., Shim W.G., Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J. // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2015. – Vol.12. – No. 4. – P.1311-1320.
4. *Mal'tseva T.V., Kolomiets E.A., Vasilyuk S.L.* Hybrid adsorbents based on hydrated oxides of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), and Fe(III) for arsenic removal // *J. Water Chem. Technol.* – 2017. – Vol.39. – No. 4. – P.214-219.
5. *Adsorption of arsenic by hybrid anion-exchanger based on titanium oxyhydrate* / Kolomiets Ye.O., Belyakov V.N., Palchik A.V., Maltseva T.V., Zheleznova L.I. // *J. Water Chem. Technol.* – 2017. – Vol.39. – No. 2. – P.80-84.
6. *Conducting properties of a gel ionite modified with zirconium hydrophosphate nanoparticles* / Dzyaz'ko Yu.S., Ponomareva L.N., Vol'fkovich Yu.M., Sosnenkin V.E., Belyakov V.N. // *Russ. J. Electrochem.* – 2013. – Vol.49. – No. 3. – P.209-215.
7. *Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications* / Sarkar S., Guibal E., Quignard F., SenGupta A.K. // *J. Nanopart. Res.* – 2012. – Vol.14. – No. 2. – P.715.
8. *Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: sorption and sensing for environmental applications* / Sarkar S., Chatterjee P.K., Cumbal L.H., SenGupta A.K. // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol.166. – P.923-931.
9. *Interaction of sorbed Ni(II) ions with amorphous zirconium hydrogen phosphate* / Dzyazko Yu.S., Trachevskii V.V., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2013. – Vol.87. – No. 5. – P.840-845.
10. *Taherian R.* Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.* – 2016. – Vol.123. – P.17-31.
11. *Mechanism exploration of ion transport in nanocomposite cation exchange membranes* / Tong X., Zhang B., Fan Y., Chen Y. // *ACS Appl. Mater. Interf.* – 2017. – Vol.9. – P.13491-13499.
12. *Novel organic-inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs* / Sahu A.K., Bhat S.D., Pitchumani S., Sridhar P., Vimalan V., George C., Chandrakumar N., Shukla A.K. // *J. Membr. Sci.* – 2009. – Vol.345. – P.305-314.
13. *Khan A.A., Paquiza L.* Electrical behavior of conducting polymer based 'polymeric-inorganic' nanocomposite: polyaniline and polypyrrole zirconium titanium phosphate // *Synth. Met.* – 2011. – Vol.161. – P.899-905.
14. *Kudelko K., Maltseva T., Bieliakov V.* Adsorption and Mobility of Cu (II), Cd (II), Pb (II) ions adsorbed on (hydr)oxide polymer sorbents $M_2O_3 \cdot nH_2O$, $M=Zr$ (IV), Ti (IV), Sn (IV), Mn (IV) // *Desalination Water Treat.* – 2011. – Vol.35. – No. 1-3. – P.295-299.
15. *Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method* / Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Y.M., Shkol'nikov E.I., Blinov I.A. // *J. Appl. Chem. USSR.* – 1985. – Vol.58. – No. 10. – P.2029-2033.

Надійшла до редакції 07.09.2018

ORGANIC-INORGANIC ION-EXCHANGERS FOR SELECTIVE ELECTRODEIONIZATION OF DILUTED AQUEOUS SOLUTIONS

E.O. Kolomiets, T.V. Maltseva, Yu.S. Dzyazko*

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: maltseva50tv@gmail.com

The work is aimed at solving the problem of creating composite ion exchangers that combine selectivity and high rate of ion transport. Gel ion exchange resins were modified with hydrated oxides of Zr, Ti, Sn, Fe, and the obtained materials were investigated using SEM, TEM and electron microscopy. It has been established that dendritic aggregates of nanoparticles are formed in hydrophobic pores of polymeric cation and anion exchangers when an organic gel forming agent is used. The size of the dendritic aggregates does not exceed 10 nm. The synthesized composites preferably sorb arsenic-containing anions from a 0.1 M solution of KCl; a static exchange capacity amounts to 15 mg·g⁻¹, whereas unmodified ion exchangers practically do not absorb these toxic impurities under these conditions. The modification of anion exchange resin and cation-exchange resin with tin oxide results in an increase in its electrical conductivity from 0.042 to 0.078 Ohm⁻¹·m⁻¹ and from 0.081 to 0.331 Ohm⁻¹·m⁻¹, respectively. It is assumed that such an increase is determined by the creation of a continuous conductive mesh in the hydrophobic pores of the polymer due to the inorganic component. This is confirmed by the correspondence of the evolution of the electrical conductivity to the percolation theory. Composite ion exchangers are used for electrodeionization extraction of toxic ions from combined solutions, which also contain Ca²⁺, Mg²⁺, and SO₄²⁻ ions. Under optimal conditions, the extraction rate for Cd²⁺ ions is 44%, and the content of HCrO₄⁻ ions in the dialysate does not exceed the maximal allowable concentration.

Keywords: organic-inorganic ion-exchange materials; electro dialysis, electrodeionization; oxide; aggregates of nanoparticles.

REFERENCES

1. Tavakoli O., Goodarzi V., Saeb M.R., Mahmoodi N.M., Borja R. Competitive removal of heavy metal ions from squid oil under isothermal condition by CR11 chelate ion exchanger. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, vol. 334, pp. 256-266.
2. Helfferich F., *Ion exchange*. Dover, New York, 1995. 836 p.
3. Nur T., Shim W.G., Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J. Nitrate removal using Purolite A520E ion exchange resin: batch and fixed-bed column adsorption modeling. *International Journal of Environmental Science Technology*, 2015, vol. 12, pp. 1311-1320.
4. Mal'tseva T.V., Kolomiets E.A., Vasilyuk S.L. Hybrid adsorbents based on hydrated oxides of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), and Fe(III) for arsenic removal. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2017, vol. 39, pp. 214-219.
5. Kolomiyets Ye.O., Belyakov V.N., Palchik A.V., Maltseva T.V., Zheleznova L.I. Adsorption of arsenic by hybrid anion-exchanger based on titanium oxyhydrate. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2017, vol. 39, pp. 80-84.
6. Dzyaz'ko Yu.S., Ponomareva L.N., Vol'fkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Conducting properties of a gel ionite modified with zirconium hydrophosphate nanoparticles. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, vol. 49, pp. 209-215.
7. Sarkar S., Guibal E., Quignard F., SenGupta A.K. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, vol. 14, article no. 715.
8. Sarkar S., Chatterjee P.K., Cumbal L.H., SenGupta A.K. Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: sorption and sensing for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 166, pp. 923-931.
9. Dzyazko Yu.S., Trachevskii V.V., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Interaction of sorbed Ni(II) ions with amorphous zirconium hydrogen phosphate. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 87, pp. 840-845.
10. Taherian R. Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2016, vol. 123, pp. 17-31.
11. Tong X., Zhang B., Fan Y., Chen Y. Mechanism exploration of ion transport in nanocomposite cation exchange membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 13491-13499.
12. Sahu A.K., Bhat S.D., Pitchumani S., Sridhar P., Vimalan V., George C., Chandrakumar N., Shukla A.K. Novel organic-inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs. *Journal of Membrane Science*, 2009, vol. 345, pp. 305-314.
13. Khan A.A., Paquiza L. Electrical behavior of conducting polymer based 'polymeric-inorganic' nanocomposite: polyaniline and polypyrrole zirconium titanium phosphate. *Synthetic Metals*, 2011, vol. 161, pp. 899-905.
14. Kudelko K., Maltseva T., Bieliakov V. Adsorption and mobility of Cu (II), Cd (II), Pb (II) ions adsorbed on (hydr)oxide polymer sorbents M_xO_y·nH₂O, M = Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV), Mn (IV). *Desalination and Water Treatment*, 2011, vol. 35, pp. 295-299.
15. Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Y.M., Shkol'nikov E.I., Blinov I.A. Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method. *Journal of Applied Chemistry USSR*, 1985, vol. 58, no. 10, pp. 2029-2033.