



УДК 544.622

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ІОНІТИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ З ВІДХОДІВ ТЕХНОГЕННОГО ТА БІОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Студ. І.В. Федіна, гр. БТЕ-15

Науковий керівник, пров.н.с., д.х.н. Ю.С. Дзязько¹

Науковий керівник доц., к.т.н. Ю.В. Борисенко²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

²Київський національний університет технологій та дизайну

Мета і завдання. Мета роботи – розробка органо-неорганічних іонітів на основі іонообмінних смол для переробки гальванічних стоків та вторинної харчової сировини із використанням електромембранного методу.

Завдання – синтез полімер-неорганічних іонітів та їх діагностика методом високочастотної імпедансної спектроскопії.

Об'єкт дослідження. Іоніти □ гелеві смоли виробництва ДП "Смоли" (Кам'янське), модифіковані гідрофосфатом цирконію та окисленим графеном (катіоніт), гідратованим діоксидом стануму або цирконію (аніоніт).

Пориста структура гелевих іонітів включає гідрофільні пори (нанорозмірні так звані "кластери" та ще менші канали, які розташовані між кластерами) [1]. У кластерах та каналах локалізовані іонообмінні групи, нанорозмірні пори утворюють суцільну сітку, де відбувається перенос іонів. З огляду на пористу структуру, полімерні іоніти аналогічні іонообмінним мембранам, для яких було знайдено, що на нанорівні іоніт та полімер являють собою окремі фази [2]. Модифікаторами для катіоніонообмінної смоли слугували аморфний гідрофосфат цирконію у поєднанні з окисленим графеном (ОГ). Вказаний неорганічний іоніт містить гідро- та дигідрофосфатні групи і виявляє катіоніообмінні властивості [3]. Для збільшення провідності до неорганічного іоніту додають ОГ. Цей новітній вуглецевий матеріал складається з плоских наночастинок моношару графіту, їх гідрофільність забезпечується за рахунок карбоксильних, фенольних та епоксидних груп, а іонна провідність □ здебільшого за рахунок карбоксильних груп, які дисоціюють в нейтральному середовищі [4]). Відомо, що добавки ОГ підсилюють катіоніообмінну спроможність неорганічних іонітів [5]. Навпаки, ОГ пригнічує аніонний обмін, тому його додавання до аніоніту є недоцільним. В якості модифікатору аніоніообмінних смол бажано використовувати гідратовані оксиди багатовалентних металів, які є практично єдиними неорганічними матеріалами, що здатні сорбувати аніони.

Методи та засоби дослідження. Застосовували методи електрохімічного травлення графітового аноду (розшаровування графіту), окислення продуктів травлення графіту (отримання ОГ), осадження (модифікування іонітів), просвічуючої та растрової електронної мікроскопії (вивчення морфології нанокompозитів), імпедансної спектроскопії (вивчення електропровідності).

Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.

Розроблено спосіб введення до нанорозмірних пор іонообмінних матеріалів частинок неорганічних іонітів у сполученні з ОГ. Встановлено, що додавання композиційного наповнювача (катіоніт) або неорганічного сорбенту (аніоніт) до полімерів призводить до збільшення їх набухання. При цьому зменшується електропровідність композитів за рахунок зниження концентрації рухливих носіїв заряду на одиницю об'єму. Проте модифікування призводить до зростання рухливості протиіонів, що надає можливість для використання композитів в електромембранних процесах розділення. Композиційні іоніти є перспективними для видалення токсичних аніонів з питної води, для очищення промислових стоків від забруднень важкими металами, для переробки вторинної харчової сировини (знесолення білкового концентрату молочної сироватки). Іоніти можуть бути застосовані й у традиційному іонному обміні (як наповнювачі іонообмінних колон).

Результати дослідження.

Досліджували ОН-форми іонітів, насичених водою, для імпедансних вимірювань використовували комірку конденсаторного типу з блокуючими електродами. Спектри імпедансу отримано в інтервалі частот 10^{-2} - 10^6 Гц. На рисунку наведено дані імпедансної спектроскопії для іонообмінних смол та композитів на їх основі. Діаграми Найквіста являють собою дуги без вираженого півкола, що вказує на нерівномірну швидкість дифузії протиіонів у шарі іоніту. Перенос заряду включає рух іонів у гідрофільних порах полімеру, зокрема уздовж поверхні наночастинок модифікатора, а також на границях розділу зерно-зерно та зерно-плівка води. Для ідентифікації електропровідності побудовано спектри адмітансу у логарифмічних координатах: електропровідність на постійному струмі відповідає широкому плато у високочастотній області. На підставі отриманих даних розраховано рухливість протиіонів ОН, встановлено, що для композитів притаманні більші величини рухливості у порівнянні з немодифікованими іонообмінними смолами.

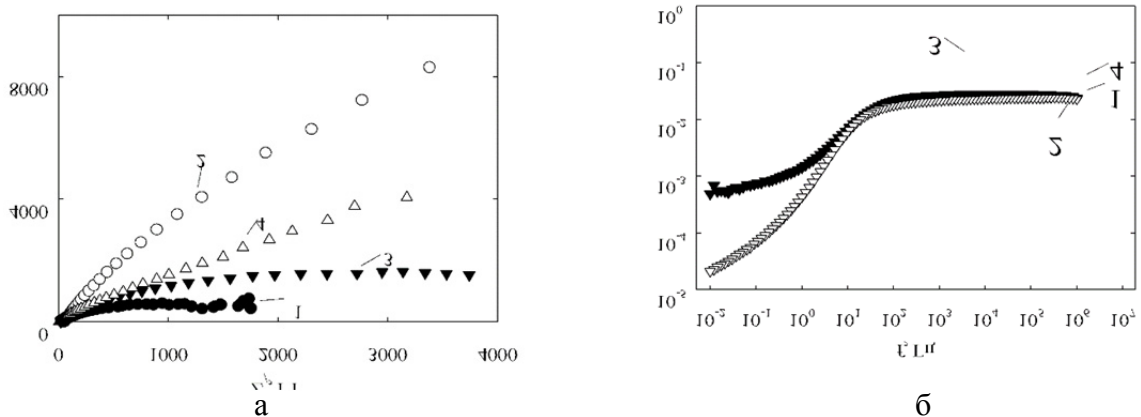


Рисунок. Діаграми Найквіста (а) та спектр дійсної складової адмітансу (б) для насипного шару гідратованих іонітів: катіонообмінної смоли (1), катіонообмінної смоли, модифікованої наночастинками гідрофосфату цирконію та ОГ (2), аніонообмінної смоли (3), аніонообмінної смоли, модифікованої гідратованим діоксидом стануму (4),

Показано, що композиційний аніоніт може бути використаний для електромембранного видалення іонів HCrO_4^- з розчину, який містить надлишок іонів SO_4^{2-} (розчин моделював промивні води гальванічних ванн хромування). При застосуванні аніонообмінного композиту досягається практично повне видалення Cr(VI) -вмісних аніонів з розчину. Водночас використання немодифікованої смоли дозволяє видаляти лише 10% токсичних компонентів. Запропоновано використання суміші катіоніту та аніоніту для електромембранного знесолення концентрату молочної сироватки (для доочищення), адже при низькому солемісті вихід за струмом при традиційному електродіалізі є дуже низьким.

Ключові слова. Органо-неорганічні іоніти, гідратований діоксид цирконію, окислений графен, гідрофосфат цирконію, електродеіонізація, імпедансна спектроскопія.

ЛІТЕРАТУРА

1. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd^{2+} Ions from Diluted Solutions / Yu.S. Dzyazko, L.N. Ponomaryova, Yu.M. Volkovich et al. // *Separ. Sci. Technol.* – 2013. – V. 48, N 14. – P. 2140-2149.
2. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes // *J. Membr. Sci.* – 1983. – V. 13, N 3. – P. 307-326.
3. Rey P.Z., Shipley H.J. Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review // *RSC Adv.* – 2015, – V. 5, N 38. – P. 29885-29907.
4. The mechanics of graphene nanocomposites: A review / R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov // *Composites Sci. Technol.* – 2012. – V. 72, N 12: – P. 1459-1476.
5. Composite consisting of hydrated zirconium dioxide and graphene oxide for removal of organic and inorganic components from water / Yu.S. Dzyazko, V.M. Ogenko, Yu.M. Volkovich et al. // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2018. – Т. 9, N 4. – С. 417-431.