



УДК 544.726+661.183.123.2

Органо-неорганические иониты для извлечения токсичных примесей из водных растворов

Дзязько Ю.С., Пономарева Л.Н., Беляков В.Н.

Институт общей и неорганической химии им В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва*

Поступила в редакцию 12.03.2012 г.

Аннотация

Органо-неорганические иониты синтезированы путем модифицирования сильнокислотной гелевой смолы гидрофосфатом циркония. Полученные материалы исследованы с применением трансмиссионной и сканирующей микроскопии, а пористая структура полимерной составляющей – методом эталонной контактной порометрии. Показано, что неорганический ионит, инкорпорированный в полимерную матрицу, находится в виде агрегатов наночастиц: размер этих образований составляет от 50 нм до нескольких микрон. Проанализировано изменение пористой структуры полимера под влиянием модификатора. При исследовании извлечения ионов Cd^{2+} в статических и динамических условиях из индивидуальных и комбинированных растворов найдено улучшение избирательности композитов по мере возрастания содержания в них неорганической составляющей.

Ключевые слова: катионообменная смола, гидрофосфат циркония, композит, наночастицы, агрегаты наночастиц.

Organic-inorganic ion-exchangers have been synthesized by modification of strongly acidic gel resin with zirconium hydrophosphate. The obtained materials have been investigated using scanning and transmission microscopy, the method of standard contact porometry was used to research porous structure of the inorganic constituent. The inorganic ion-exchanger incorporated into the polymer matrix was shown to be in a form of nanoparticle aggregates. A size of these formations is from 50 nm up to several microns. A change of porous structure of the polymer influenced by inorganic constituent has been analyzed. Investigation of Cd^{2+} ion removal from individual and combined solutions under static and dynamic conditions has shown selectivity of the composites. This property improves with increase of content of the inorganic constituent in the ion-exchangers.

Keywords: cation-exchange resin, zirconium hydrophosphate, composite, nanoparticles, aggregates of nanoparticles

Введение

Композиты на основе ионообменных смол используются в каталитических и электрокаталитических процессах, в частности, для обескислороживания воды и

жидких углеводородов [1]. Важной сферой применения таких материалов являются технологии, включающие ионный обмен. Так, путем модифицирования полимерных ионитов гидратированными оксидами многовалентных металлов получены материалы, селективные к HPO_4^{2-} [2, 3], As(III) и As(V) [3, 4], катионам тяжелых металлов [3]. В качестве наполнителя перспективным является гидрофосфат циркония (ГФЦ) [5]: кристаллические [6] и аморфные [7] модификации этого ионита характеризуется повышенной избирательностью к катионам тяжелых металлов. При синтезе композитов следует учитывать сложную структуру полимерных материалов, включающую гелевые участки, в которых полимер и растворитель представляют собой отдельные фазы [8-10]. На этом основании промежутки в гелевых областях относят к микро- и мезопорам. На стенках этих пор локализованы функциональные группы. В межгелевых промежутках (мезопорах) располагаются гидрофобные звенья полимерных цепей. Дефекты структуры представляют собой макропоры. При рассмотрении ионообменных свойств композиционных ионитов следует учитывать влияние неорганического наполнителя на структуру полимера, тем не менее, этот вопрос в настоящее время остается открытым. В связи с этим целью данной работы является оценка взаимосвязи структуры полимерной составляющей органо-неорганических композитов, содержащих ГФЦ, и их ионообменной способности.

Эксперимент

Использовали гелевую сильнокислотную катионообменную смолу Dowex HCR-S (Dow Chemical) – аналог КУ 2-8. Синтез композитов включал: (1) приготовление золя гидратированного диоксида циркония аналогично [11] с последующим его анализом методом динамического светорассеяния при помощи прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments); (2) импрегнирование полимерной матрицы зодем на протяжении 48 ч.; (3) осаждение ГФЦ 1 М раствором H_3PO_4 ; (4) промывание ионита деионизированной водой до нейтральной реакции pH элюата; (5) сушку над CaCl_2 до постоянной массы. Модифицирование исходной смолы (образец 1) осуществляли 1-(образец 2), 3-(образец 3), 5-(образец 4) и 7-кратно (образец 5). При получении индивидуального ГФЦ стадия 2 исключалась.

Электронные микрофотографии получали при помощи сканирующих микроскопов РЭМ-101Э (ОАО SELMI) и JEOL JSM 6700 F (Jeol), а также трансмиссионного JEOL JEM 1230 (Jeol). Характеризацию ионитов, в частности, определение полной обменной емкости (A_n) по Na^+ , осуществляли согласно методикам [12]. Содержание Zr и P в образцах определяли методом сканирующей электронной микроскопии. Для исследования пористой структуры полимера применяли метод эталонной контактной порометрии [13-16]. В качестве рабочей жидкости использовали воду, образцы предварительно вакуумировали при 353 К. Согласно данным термогравиметрического анализа, связанная и свободная вода удаляются из ГФЦ при 423 К, таким образом, диагностирована, в основном, структура полимерной составляющей.

Изотермы обмена $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ и $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ получали в статических условиях [12] при соотношении объемов ионита и раствор 5:100. В динамических условиях осуществляли деионизацию комбинированного раствора, содержащего (ммоль дм^{-3}): Cd^{2+} – 0.035, Ca^{2+} – 1.4 и Mg^{2+} – 0.5. Раствор пропускали через колонку диаметром 0.8 см с постоянной скоростью ($0.15 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) [17]. Содержание ионов на выходе из

колонки определяли атомно-абсорбционным методом при помощи спектрометра S9 Pye Unicam (Philips).

Обсуждение результатов

Для образца 2 найдено наибольшее увеличение содержания ГФЦ, этот образец демонстрирует и наибольшую набухаемость (табл. 1). При дальнейшем модифицировании возрастание содержания неорганической составляющей не столь значительно, при этом набухаемость снижается при переходе от образца 2 к образцу 5: последнее обусловлено, очевидно, уменьшением содержания в композитах полимера. Полная обменная емкость в основном, снижается от цикла к циклу модифицирования ионита, что связано с неравноценным “замещением” $-\text{SO}_3$ групп полимера на фосфорнокислые группы ГФЦ. Для индивидуального неорганического ионита $A_n=1.8$ ммоль см^{-3} . Для образцов 2-5, а также ГФЦ было найдено мольное соотношение Zr:P, равное 1:1.5.

Таблица 1. Характеристики ионитов

Образец	I	II	*III	IV	V	VI	VII
1	0	66	58	47	54	4.2	4.2
2	31	102	48	42	46	3.2	2.9
3	43	90	43	39	41	2.6	2.4
4	49	88	47	41	45	2.6	2.1
5	52	54	49	42	48	1.8	2.0

I – содержание ГФЦ в воздушно-сухом-ионите, масс. %; II – набухаемость, %; III – общая пористость, %; IV – пористость за счет микропор, %; V – пористость за счет пор, содержащих функциональные группы, %; VI – A_n , ммоль г^{-1} ; VII – αA_n , ммоль г^{-1} . *Объем макропор, относящихся к трещинам и промежуткам между частицами, не учитывался.

На ТЭМ- и СЭМ-изображениях композита видны крупные образования ГФЦ (рис. 1), состоящие из блоков с острыми выступами. Блоки включают наночастицы (≈ 10 нм). Вне агрегатов микронного размера располагаются более мелкие (от ≈ 50 нм). Агрегаты образуются при осаждении ГФЦ из золя, содержащего преимущественно частицы диаметром 15 и 120 нм. Неагрегированные наночастицы в матрице не были найдены.

Дифференциальная кривая распределения объема пор (V) по радиусам (r) для образца 1 демонстрирует несколько максимумов (рис. 2). Максимум I ($\log r \approx 1$ (нм)) соответствует порам, содержащим функциональные группы [8-10, 13-15]. Максимум II ($\log r \approx 1.4$ (нм)) можно отнести либо к этим порам, либо к межгелевым промежуткам. Максимум III при $\log r \approx 3.2$ (нм) отвечает дефектам структуры [8-10], а полоса IV при $\log r \approx 4$ (нм) – трещинам на поверхности гранул [14], которые видны на СЭМ-изображении (рис. 3). Трещины не определяют функциональные свойства ионита и рассматриваться не будут. Более крупные поры отвечают пустотам между частицами [14]. Область между полосами II и III соответствует межгелевым промежуткам, где располагаются участки полимерных цепей, не содержащих функциональные группы [8, 10].

В случае образца 2 максимумы I и II сдвигаются в сторону меньших значений r (пик II проявляется в виде плеча). В таких порах могут находиться агрегаты,

радиус которых не превышает 30 нм, а более крупные – в межгелевых промежутках. В порах, соответствующих дефектам структуры, локализованы агрегаты микронного размера: максимум III расщепляется на три составляющие: слабо выраженные пики при $\log r \approx 3.3$ и 3.4 (нм), отвечающие, очевидно, порам, заполненным ГФЦ, и острый при $\log r \approx 3.7$ (нм), соответствующий незаполненным порам. Последние становятся регулярными, по-видимому, вследствие растяжения полимера.

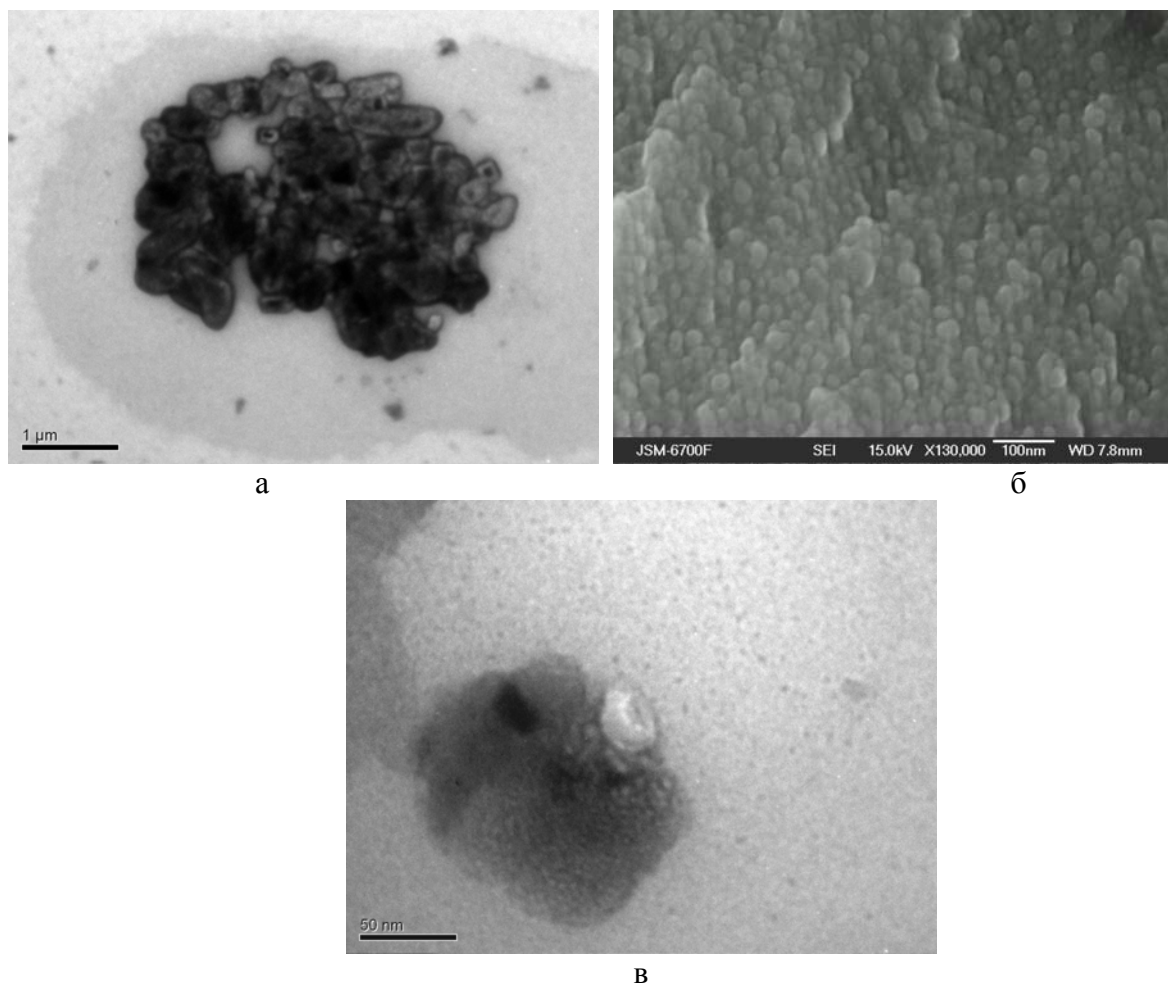


Рис. 1. ТЭМ (а, в) и СЭМ (б) изображения агрегатов частиц ГФЦ, инкорпорированных в полимерную матрицу (образец 2)

Уменьшение размеров пор I и II может быть обусловлено как уменьшением давления набухания при снижении содержания полимера в композитах, так и сдавливанием этих пор агрегатами, локализованными в межгелевых промежутках и дефектах структуры. Острые выступы крупных частиц, вероятно, обеспечивают небольшую поверхность соприкосновения со стенками пор. В результате, давление на стенки пор может быть соизмеримо с давлением набухания, которое для аналога Dowex HCR-S составляет $\approx 1.5 \times 10^7$ Па [19]. Поры I и II также могут частично блокироваться небольшими агрегатами ГФЦ. При модифицировании образца 2 осаждение ГФЦ в этих порах невозможно, поскольку их размер меньше размера частиц золя.

Интенсивность максимума I, а также микропористость возрастают в последовательности: образец 5 > образец 4 > образец 2 > образец 3. Полная обменная емкость за счет полимера может быть рассчитана как αA_n , где α – массовая доля

полимера (см. табл. 1). Несмотря на присутствие ГФЦ, различия между этой величиной и полной обменной емкостью незначительны, а для образца 5 $\alpha A_n > A_n$. Это, по-видимому, связано с тем, что часть пор, содержащих функциональные группы, вследствие сдавливания не заполнены жидкой фазой, в результате часть групп $-\text{SO}_3\text{H}$ не принимают участие в ионном обмене.

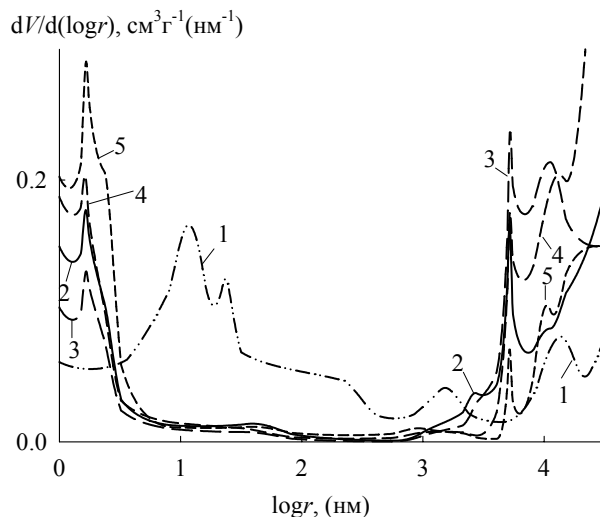


Рис. 2. Дифференциальные порограммы для ионитов. Нумерация кривых соответствует нумерации образцов

Таким образом, наблюдаемое изменение пористости является, по-видимому, результатом конкурирующего влияния нескольких факторов: уменьшения содержания полимера в композитах, неполного заполнения пор, содержащих функциональные группы, и продольного растяжения стенок заполненных пор. При таком растяжении, обусловленным сдавливанием, возрастает расстояние между функциональными группами. Это приводит к достройке гидратных оболочек противоионов [19]. Уменьшение влагосодержания в мезопорах, отвечающих межгелевым промежуткам, может быть обусловлено как их сдавливанием со стороны дефектов структуры, так и с заполнением небольшими агрегатами ГФЦ.

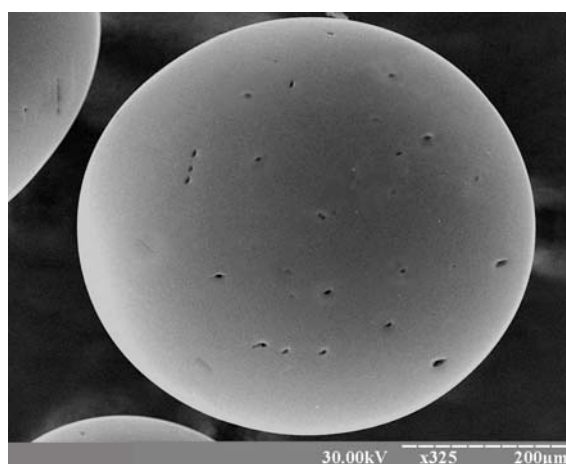


Рис. 3. СЭМ-изображение внешней поверхности гранулы образца 1

Высота максимума при $\log r \approx 3.7$ (нм) убывает в ряду: образец 3 > образец 2 > образец 4 > образец 5. В этом случае, вероятно, проявляется конкурирующее действие растяжения полимера и заполнения макропор ГФЦ.

Неорганическая составляющая оказывает влияние на ионообменную способность композитов. Так, найдено, что изотермы обмена $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ и $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ описываются уравнением Лэнгмюра [20] (рис. 4):

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty}k} + \frac{C}{A_{\infty}}, \quad (1)$$

где C – концентрация равновесного раствора, A – обменная емкость, A_{∞} и k – емкость монослоя и константа, отражающая энергию связи сорбированных ионов с поверхностью соответственно (табл. 2). Наибольшие значения A_{∞} и k найдены для образца 1. Для модифицированных ионитов и ГФЦ найдены близкие величины констант, таким образом, ионообменные свойства композитов определяются наполнителем. Соотношение $k_{\text{Cd}}/k_{\text{Ca}}$, по которому можно судить об избирательности ионитов к Cd^{2+} по сравнению с Ca^{2+} , превышает 1 для неорганического и органо-неорганического ионитов (рис. 5). Для немодифицированной смолы $k_{\text{Cd}}/k_{\text{Ca}} < 1$: действительно, сильнокислотные смолы характеризуются большей избирательностью к Ca^{2+} , чем к Cd^{2+} [18]. Слабо выраженный минимум на кривой $k_{\text{Cd}}/k_{\text{Ca}} - n$ при $n=3$ (здесь n – количество циклов модифицирования) является, по видимому, результатом действия конкурирующих факторов: уменьшения микропористости полимерной составляющей и возрастания количества ГФЦ в композитах.

Таблица 2. Ионообменные характеристики образцов

Образец	A_{∞} , ммоль см^{-3}		k , см^3 ммоль $^{-1}$		$* A'_{\text{Cd}} \times 10^3$, ммоль см^{-3}
	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	
1	0.55	0.53	344	1534	0.09
2	1.17	1.07	181	161	1.24
3	1.25	1.00	186	181	1.87
4	1.55	1.17	165	140	2.62
5	0.89	1.09	204	166	4.30
ГФЦ	1.36	1.23	237	173	1.36

*Величина найдена для насыпного слоя ионита

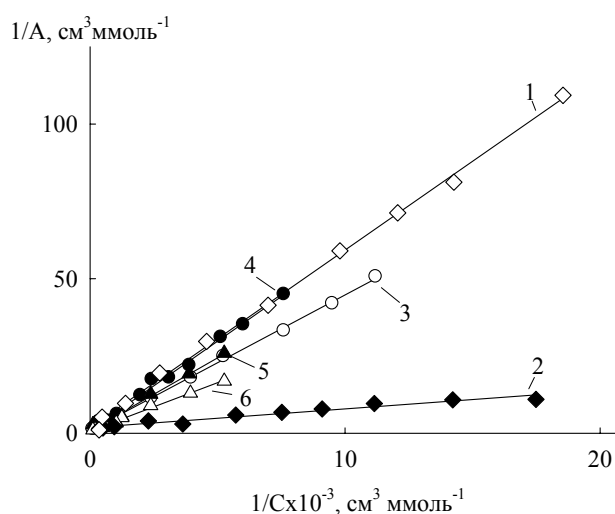


Рис. 4. Изотермы обмена $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ (1, 3, 5) и $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ (2, 4, 6), полученные для образца 1 (1, 2), 2 (3, 4) и ГФЦ (5, 6)

При деионизации комбинированного раствора найдено, что все модифицированные образцы демонстрируют большую избирательность к Cd^{2+} по сравнению с исходной смолой. Об этом свидетельствуют большие соотношения $A'_{\text{Cd}} / (A'_{\text{Ca}} + A'_{\text{Mg}})$ (здесь A' – концентрация на выходе из колонки), для композитов (см. рис. 4). Симбатность кривых $k_{\text{Cd}} / k_{\text{Ca}} - n$ и $A'_{\text{Cd}} / (A'_{\text{Ca}} + A'_{\text{Mg}}) - n$ указывает на корреляцию данных, полученных в статических и динамических условиях. При переходе от образца 1 к образцу 2 величина A'_{Cd} увеличивается на порядок и постепенно возрастает по мере увеличения содержания ГФЦ в композите. Для образцов 3-5 найдены большие значения обменной емкости по Cd^{2+} до проскока, чем для индивидуального неорганического ионита, таким образом, в данном случае можно говорить о синергетическом эффекте, обусловленном, по-видимому, более развитой поверхностью ГФЦ, инкорпорированного в полимерную матрицу.

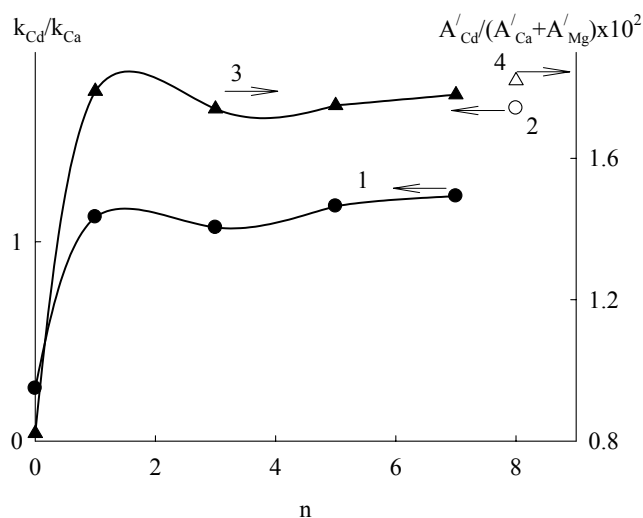


Рис. 5. Зависимости соотношений $k_{\text{Cd}} / k_{\text{Ca}}$ (1, 2) и $A'_{\text{Cd}} / (A'_{\text{Ca}} + A'_{\text{Mg}})$ (3, 4) от количества циклов модифицирования. Иониты: образцы 1-5 (1, 3), ГФЦ (2, 4)

Заключение

Модифицирование катионообменной смолы неорганическим ионитом приводит к трансформации пористой структуры полимера под влиянием агрегатов наночастиц ГФЦ. Анализ дифференциальных порограмм, позволяющих диагностировать, в основном, полимерную составляющую, позволяет заключить, что эта трансформация может быть обусловлена сдавливанием пор, содержащих функциональные группы $-\text{SO}_3\text{H}$, и, как следствие, растяжением полимера. Более того, часть пор полимера, содержащих функциональные группы, в композитах, вероятно, не заполнены. Это приводит к тому, что ГФЦ оказывает определяющее влияние на ионообменные свойства композиционных ионитов: при обмене $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ и $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ лэнгмюровские константы для этих материалов весьма близки к таковым для индивидуального неорганического ионита.

Модифицированные иониты демонстрируют также более высокую избирательность к ионам Cd^{2+} по сравнению с исходной смолой при деионизации комбинированных растворов, содержащих ионы жесткости. Селективность нарастает по мере увеличения содержания ГФЦ в композитах, тем не менее,

оптимальное количество циклов модифицирования составляет 7-8. Дальнейшее введение неорганического ионита приводит к резкому ухудшению механической устойчивости композитов.

Список литературы

1. Кравченко Т.А., Калинин А. И., Полянский Л. Н., Конев Д. В. Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
2. Blaney L.M., Cinar S., SenGupta A.K. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. // *Water Research*. 2007. V. 41. No 7. P. 1603 - 1613.
3. Sarkar S., Chatterjee P.K., Cumbal L.H., SenGupta, A.K. Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental applications. // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 166. No 3. P. 923 - 931.
4. Chatterjee P.K., SenGupta, A.K. Toxic metal sensing through novel use of hybrid inorganic and polymeric ion-exchangers. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2011. V. 29, No 3, P. 398 - 420.
5. Zhang Q.R., Du W., Pan B.C., Pan B.J., Zhang W.M., Zhang Q.J., Xu Z.W., Zhang Q.X. A comparative study on Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} sorption onto zirconium phosphate supported by a cation exchanger. // *J. Hazardous Mater.* 2008. V. 152. No 2. P. 469 - 475.
6. Ярославцев А. Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах. // *Успехи химии*. 1997. Т. 66. № 7. С. 641 - 660.
7. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Пальчик А. В. Извлечение ионов Ni(II) из разбавленных растворов комбинированным методом ионного обмена и электродиализа. // *Журн. прикл. химии*. 2005. Т. 78. № 3. С. 418-424.
8. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 388 с.
9. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение. // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 3-4. С. 33-53
10. Berezina N. P., Kononenko N. A., Dyomina O. A., Gnusin N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 139. No 1-2. P. 3-28.
11. Dzyazko Yu. S., Mahmoud A., Lapique F., Belyakov V.N. Cr(VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters. // *J. Appl. Electrochem.* 2007. V. 37. No 2. P. 209-217.
12. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Т. 1. М.: Мир, 1985. 262 с.
13. Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S. Structural and wetting properties of fuel cell components. // *J. Power Sources*. 2010. V. 48. No 3. P. 327-338.
14. Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Рычагов А.Ю., Никольская Н.Ф. Метод эталонной контактной порометрии и его применение для наноматериалов и других объектов. // Сб. ИФХЭ РАН «Современные проблемы физической химии наноматериалов». Ред. А.Ю. Цивадзе. М.: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 2008. С. 532-549.
15. Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A. The standard contact porosimetry. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2001. V. 187-188. P. 349 - 365.
16. Шелковникова Л. А., Вольфович Ю. М., Сосенкин В. Е., Ферапонтов Н. Б. Применение метода эталонной порометрии для изучения влагосодержания в ионитах различных типов // *Сорбц. хромат. проц.* 2001. Т 1. № 2. С. 286-288.

17. ГОСТ 20255.2–89 Иониты. Методы определения динамической обменной емкости. М.: Изд-во стандартов, 1989. 14 с.

18. Helfferich F. Ion Exchange. New York: Dover, 1995. 836 p.

19. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.

Дзязько Юлия Сергеевна – ст.н.с., к.х.н.,
Институт общей и неорганической химии им
В.И. Вернадского НАН Украины, Киев,
Украина

Пономарева Людмила Николаевна – асп.,
Институт общей и неорганической химии им
В.И. Вернадского НАН Украины, Киев,
Украина

Вольфович Юрий Миронович – гл.н.с.,
д.х.н. Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Сосенкин Валентин Евсеевич – ст.н.с.,
к.х.н., Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Беляков Владимир Николаевич – зав. отд.,
д.х.н., проф., чл.-кор. НАН Украины, Институт
общей и неорганической химии им
В.И. Вернадского НАН Украины, Киев,
Украина

Dzyazko Yuliya S. – senior researcher, Ph.D.,
senior researcher, V.I. Vernadskii Institute of
General & Inorganic Chemistry of NAS of
Ukraine, Kyiv, Ukrainee-mail:
dzyazko@ionc.kiev.ua

Ponomareva Ludmila N. –Ph.D. student, V.I.
Vernadskii Institute of General & Inorganic
Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Volfkovich Yurii M. –prof., head researcher,
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and
Electrochemistry of the RAS, Moscow

Sosenkin Valentin E. – senior researcher, Ph.D.,
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and
Electrochemistry of the RAS, Moscow

Belyakov Vladimir N. – prof., head of
department, corresponding member of the NAS of
Ukraine, V.I. Vernadskii Institute of General &
Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv,
Ukraine