

О.С.Руденко\*

**КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГІДРАТОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІУ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ АНІОНІВ Cr(VI) І F(I) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,  
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*

\* e-mail: [rudenkochemas@gmail.com](mailto:rudenkochemas@gmail.com)

Огляд присвячено проблемі техногенного забруднення водного басейну токсичними речовинами, зокрема аніонними сполуками Cr(VI) і F(I), а також технічним і науковим шляхам її вирішення. Розглянуто джерела потрапляння сполук хрому та фтору в навколишнє середовище, їх значення для життєдіяльності живих організмів, вплив на здоров'я людини. Проаналізовано вміст сполук хрому та фтору в різних об'єктах довкілля, особливу увагу приділено їх концентрації у різних об'єктах водного басейну. Викладено перспективи методів електромембранної технології: електродіалізу, мембранного електролізу та електродеіонізації, яка поєднує іонний обмін і електродіаліз. Широке використання вказаних процесів стримується, передусім, низькою хімічною і термічною стабільністю органічних полімерних мембран та їх схильністю до акумулювання органічних домішок. Окрім того, сильнокислотні іони та мембрани, які є заряд-селективними, не виявляють селективності щодо певних іонів. У той же час для відомих більш стабільних неорганічних мембран не притаманна навіть зарядова селективність, що ускладнює їх використання в електромембранних процесах розділення. Як перспективні для селективного електромембранного вилучення аніонних сполук Cr(VI) та F(I) розглянуто неорганічні мембрани і гранульовані іони на основі селективних оксидних сполук, які характеризуються достатньо високою хімічною стабільністю у порівнянні з полімерними матеріалами, а також вибірковістю поглинання певних іонів. Показано, що перспективним напрямком у розвитку сучасних методів розділення і селективного вилучення аніонів Cr(VI), F(I) є розробка композиційних селективних мембран і іонообмінних сорбентів, які об'єднують переваги як хімічно стабільної неорганічної матриці, так і селективного іоніту на основі відповідних сполук.

**К л ю ч о в і с л о в а:** композиційні мембрани, іонообмінні сорбенти, селективність, електромембранні методи розділення, електродіаліз.

*ВСТУП.* Стрімкий розвиток промислового виробництва, енергетики, сільського господарства та ріст народонаселення створюють в усьому світі дефіцит прісної води та харчових продуктів. Це приводить до збільшення обсягів стічних вод, які, у свою чергу, негативно впливають на навколишнє середовище. Тому актуальними є проблеми видалення токсичних домішок із води техногенного походження, одержання пом'якшеної, питної та високочистої води.

Найбільш поширеними на сьогодні є мем-

бранні методи розділення, а саме, електродіаліз та мембранний електроліз. Проте широко-масштабне впровадження у промисловість технологій, які включають електромембранні процеси, обмежено низькою хімічною стабільністю відомих полімерних іонообмінних мембран, особливо аніонообмінних, в агресивних середовищах та при підвищених температурах. Окрім того, відомі полімерні мембрани схильні акумулювати органічні речовини, які зазвичай присутні в розчинах. Тому постає питання заміни по-

лімерних мембран на неорганічні, які є стійкими до агресивних середовищ та високих температур, але не виявляють зарядової селективності. Тому електромембранні процеси розділення з використанням цих матеріалів є низькопродуктивними та енерговитратними. Рішенням цієї проблеми є отримання іонообмінних матеріалів, які позбавлені вказаних недоліків, але будуть об'єднувати їх переваги. Для створення таких матеріалів застосовують нанотехнології, що дозволяють отримувати наночастинки активної складової та матеріали на їх основі, у тому числі й композиційні. В Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України розроблено методику отримання неорганічних композиційних мембран, модифікованих наночастинками неорганічного іоніту на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) та оксинітрату вісмуту (ОНВ). Було знайдено, що модифікування макропористої керамічної матриці наночастинками неорганічного іоніту приводить до появи у неї заряд-селективних властивостей, що дає можливість використання отриманих матеріалів в електромембранних процесах розділення [1].

#### **Сполуки хрому і фтору в біосфері, воді та їх вплив на організм людини**

*Сполуки хрому.* Збагачення біосфери важкими металами відбувається постійно в результаті вулканічної, магнітної та гідротермальної активності. Але значно більшу роль відіграє техногенне забруднення, рівень якого з розвитком промисловості зростає. Одним з найбільш токсичних для біосфери елементів є хром, і потрапляння його в навколишнє середовище є серйозним недоліком з точки зору екологічної безпеки [1, 2].

Є різні джерела надходження хрому в довкілля. У вільному стані в природі хром не зустрічається. Відомо 25 мінералів хрому, найважливіші з них — хромшпінеліди-хроміти ( $[(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4]$ ). Хром відрізняється широкою різноманітністю ступенів окислення і здатністю утворювати комплексні іони. В природних сполуках найчастіше він має ступені окислення +3 і +6 [2].

Чужий біосфері токсичний елемент хром поряд з іншими токсичними елементами виробляється в кількості тисяч та десятків тисяч тон щорічно. В природних умовах у довкілля хром потрапляє за рахунок вітрової ерозії та вулканів (34 т на рік). Каустобіоліти є продуктами біосфери минулих епох, а також акумуляторами енергії, вуглецю. Поряд з цим вони акумулювали і багато важких металів. Так, концентрація хрому в нафті складає 3000 мг/кг, вугілля — 200. Для порівняння у вулканічних породах його вміст становить 200 мг/кг.

Велика кількість хрому викидається теплоелектростанціями, які працюють на бурому і кам'яному вугіллі. Так, при виробництві енергії на земну кору в радіусі 5 км потрапляє 24 кг/км цього елемента. При спалюванні вугілля за рік в навколишнє середовище надходить 2.11 т хрому. Головні антропогенні джерела викидів цього металу — заводи по виробництву сталі та феросплавів (80 % від загального викиду), а також підприємства, які спалюють нафту і вугілля. Хром широко використовується в металургійній промисловості та може бути індикатором залізної і сталіної індустрії. Хром потрапляє в ґрунт із шлаків феросфоризації сталі. При цьому відбувається забруднення ґрунту хромом, оскільки його кількість складає до 5000 мг/кг, частково у вигляді шлаків хром через труби потрапляє в атмосферу.

Хром також використовують в якості домішок до сталі при виробництві електродів для зварювання, металокераміки, трансформаторів. У хімічній промисловості хроміт — головна сировина при виробництві хроматів та дихроматів для анілофарбових та лакофарбових підприємств. Значну кількість хрому застосовують як складову дубильних розчинів в шкіряній промисловості і консервантів деревини, виготовлення сірників, вибухових речовин, електрохімічної обробки металів, піротехніці, фотографуванні і т.д. Стічні води текстильної та шкіряної промисловості містять дуже високі концентрації хрому. Отже, на сьогоднішній день сполуки хрому мають широку область використання у багатьох галузях промисловості. Серед них найбільш отруйними є сполуки шестива-

лентного хрому. Їх застосовують у виробничих і технологічних процесах і, як наслідок, вони опиняються у відходах виробництва. Тому можна зробити висновок, що хром як метал-забруднювач знаходиться у повітрі, воді та ґрунті [2, 3].

Хром у найбільшій кількості знаходиться у гідросфері. Концентрація сполук хрому в морській воді — 0,00005 мг/л, а в поверхневих водах —  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мг/л. Але в ряді випадків його максимальний вміст може складати до 0.112 мг/л, у водопровідній воді його середня концентрація — 0.0023, максимальна — 0.079 мг/л. У питній воді ГДК Cr(VI) 0.05, а Cr(III) — 0.5, мг/л. Для наземних диких тварин питна вода з вмістом хрому 1.0 мг/л є токсичною, для домашньої худоби — 0.5 мг/л. Вміст хрому у водних джерелах може значно збільшуватися в результаті потрапляння стічних вод. Сполуки хрому в концентрації 0.1 мг/л згубно впливають на флору та фауну водойм, гальмують процеси самоочистки, а з концентрацією Cr(VI) 2–5 мг/л токсично діють на мікрофлору та на установки біологічної очистки. Із окремих сполук хрому найбільш згубну дію проявляють хромати, дихромати та хромовий ангідрид. У водоймах і анаеробних умовах Cr(VI) переходить у Cr(III), малотоксичні сполуки якого випадають в осад. В лужному середовищі осадження відбувається швидше, ця особливість використовується при очистці стічних вод від хрому [3].

Хром є необхідним елементом метаболізму ссавців. В організмі людини знаходиться в середньому 6 мг хрому. Добова потреба організму людини в сполуках хрому — 50–200 мкг на добу. Доросла людина споживає близько 52–78 мкг хрому щоденно [4, 5]. Але, не дивлячись на біологічну потребу в сполуках хрому, високі концентрації останнього є токсичними. Причому токсичність сполук хрому залежить від його валентності: найбільш токсичні сполуки Cr(VI), менш токсичні — Cr(III), сполуки Cr(II) та металічний хром мало токсичні. Отже, сполуки Cr(VI) виявляють на організм людини загально отруйну, подразливу, алергічну, канцерогенну та мутагенну

дію. Незалежно від шляху потрапляння хрому в організм в першу чергу уражаються нирки, порушується робота печінки, підшлункової залози, ЦНС, дихальної, імунної та статеві систем. ГДК хрому в продуктах харчування в мг/кг: хліб — 0.2, овочі — 0.2, фрукти — 0.1, соки — 0.1 [4–6].

*Сполуки фтору.* Широке поширення розчинних сполук фтору в породах і ґрунтах в Україні зумовлює вміст фтору в підземних водах, які використовуються для питного водопостачання. Більш високий вміст фтору в деяких водоймах може бути результатом географічного розташування чи техногенного забруднення. Так, джерелом сполук фтору є результати діяльності промислових підприємств по виробництву алюмінію, де в якості флюса застосовують криоліт ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), та підприємства по виробництву фосфорних добрив, де сировиною є руди, що містять сполуки фтору з відсотковим вмістом 3.5 % [7, 8].

Також його поширення зумовлене використанням фтору в атомній промисловості при синтезі гексафторурану, для фторування органічних речовин, отримання високотемпературного полум'я ( $3700^\circ\text{C}$ ), фторування питної води, профілактики і лікування карієсу зубів.

Одним із показників якості питної води є також вміст в ній сполук фтору. Результати багатьох досліджень свідчать як про негативний, так і позитивний вплив фтору на організм людини. Фтор є життєво необхідним елементом для нормальної життєдіяльності організму. В організмі людини фтор, в основному, знаходиться у вигляді фторопатиту  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  в емалі зубів. При недостатньому (менше 0.5 мг/л в питній воді) потрапленні фтору в організм розвивається карієс, а при надмірному (більше 1 мг/л) — фтор може викликати флюороз, остеосаркому, здійснювати токсичний вплив на центральну нервову, серцево-судинну системи, порушувати роботу нирок, печінки, щитовидної залози. Згідно з вимогами ВОЗ, вміст фтору в питній воді повинен знаходитися в межах 0.5–1 мг/л. В Україні ГДК фтору у воді — 0.7–15 мг/л, а кількість його в підземних водах в середньому складає 2.5–5.0

мг/л, в деяких областях, наприклад, Полтавській, досягає 12 мг/л, тому актуальною постає проблема дефторування підземних і стічних вод [7–10].

### Методи очищення водних розчинів від іонів Cr(VI) і F<sup>-</sup>

*Методи вилучення іонів Cr(VI).* У природних водоймах, як правило, відбувається процес природного самоочищення води. Однак він проходить повільно. Поки промислові викиди були низькі — водойми самі справлялися з очищенням. Але з розвитком промисловості кількість викидів почала збільшуватися, тому виникла необхідність знезаражувати, очищати стічні води та утилізувати шкідливі домішки. Як відомо, є декілька груп методів очистки води: механічні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні. Застосування того чи іншого методу в кожному конкретному випадку визначається характером забруднення і ступенем шкідливості домішок. У комплекс очисних споруд, як правило, входять споруди механічної очистки. Залежно від вимог ступеня очистки вони можуть доповнюватися спорудами біологічної або фізико-хімічної очистки, а при більш високих вимогах у склад споруд включаються обладнання глибокої очистки.

З метою виконання вимог до ГДК хромовмісні стічні води необхідно піддавати очистці на локальних спорудах. На сьогоднішній день для видалення трьох- та шестивалентного хрому в основному використовують хімічні та фізико-хімічні методи очистки, такі як реагентна обробка, взаємна нейтралізація, коагуляція, іонообмінний та біологічний методи, а також мембранні методи із застосуванням рідких і полімерних мембран. Відомий спосіб видалення хрому (VI) шляхом його адсорбції органічними аніонітами. Його недоліком є те, що окисно-відновні процеси, які супроводжують вилучення, знижують сорбційну ємність аніоніту. Частина хромат-аніонів відновлюється до тривалентного стану. В такому вигляді він сорбується аніонітом шляхом утворення хімічних зв'язків у матриці полімеру. При вибірковій десорбції сильними кислотами Cr(III) спостері-

гається швидке руйнування аніоніту. Заміна хромату на дихромат супроводжується більш сильною деструкцією аніоніту і посиленням окисних процесів обмінних груп. Поряд з цим висока вартість сорбентів обмежує використання цього метода видалення хрому із водних розчинів [11–14].

Найбільш близьким технічним рішенням є видалення із води сполук хрому активованим вугіллям. Але недоліком цього матеріалу є те, що високий ступінь вилучення він проявляє в розчинах з приблизною концентрацією Cr(VI) 0.05–0.5 мг/л, коли концентрація Cr(VI) у стічних водах може бути на декілька порядків вищою. Цей фактор значно знижує ефективність процесу адсорбції з використанням активованого вугілля [15–22].

*Методи вилучення іонів F<sup>-</sup>* можна поділити на декілька груп: осадження і співосадження; сорбційні; іонообмінні; електрохімічні, до яких відносять електрокоагуляцію та мембранні методи першого покоління (електродіаліз, нанофільтрація, обернений осмос) [23].

Для методів осадження і співосадження в якості реагентів використовуються солі кальцію, магнію, алюмінію, феруму, фосфатні сполуки. При цьому фтор вилучають із води або осадженням його у вигляді малорозчинних сполук або сорбцією цих іонів на активних осадах відповідних гідроксидів. На ефективність вказаних методів впливають наступні фактори: хімічна природа коагулянта, наявність додаткових реагентів (вапно, гідросульфат натрію тощо); рН середовища; концентрація F<sup>-</sup> у вихідному розчині; необхідність включення додаткових стадій обробки води (наприклад, попередня обробка вапном); тривалість процесу. Методи осадження дають змогу досягти ступеня очистки до 80–98 %.

До переваг цієї групи методів можна віднести дешевизну та доступність виконання, використання недефіцитних реагентів, до недоліків — неможливість застосування при високих концентраціях фторидів (більше 10 мг/л), що вимагає більшої кількості коагулянтів, а це, в свою чергу, приводить до збільшення хлоридів і сульфатів у воді, небезпечні підвищен-

ня алюмінію у воді з урахуванням його нейrogenної дії на організм людини, необхідність регулярного аналізу води, точне дозування реагентів, строгий контроль рН, необхідність фільтрації через різні сорбенти [22].

Адсорбційні та іонообмінні методи є досить перспективними, базуються на використанні фтор-селективних матеріалів як природного, так і штучного походження. Так, широке використання в процесах дефторування отримали активований оксид алюмінію, фосфатвмісні, глинисті, магнезійні сорбенти. Дослідження, які проводяться останнім часом, присвячуються пошукам нових, недорогих сорбційних матеріалів для дефторування води. Пропонуються сорбенти на основі титанілсульфату моногідрату, хітозану, целюлози, бавовни, гранульованого корозійно нестійкого сплаву Al–Mg, латеритних руд, сполук цирконію, оксидів алюмінію та заліза тощо [24].

Щодо іонообмінних методів, було проведено порівняння ступеня вилучення фтору із води при використанні наступних аніонообмінних смол: TulsionA-27, LewatitMHN-59, DeaceoditeFF-1P, AmberliteIRA-400. Встановлено, що обмінна ємність у вказаному ряду збільшується зліва направо і складає відповідно 32, 96, 130, 232 мг F<sup>-</sup>/дм<sup>3</sup>. Вказані значення при наявності в розчині сульфатів, карбонатів та інших аніонів зменшуються. Процес іонного обміну ефективний при вихідній концентрації фториду < 10 мг/дм<sup>3</sup>. Катіонообмінні смоли, які попередньо оброблені розчинами сульфату або оксихлориду алюмінію, також можуть бути використані в якості дефторуючих матеріалів. Перевагою даної групи методів є високий ступінь вилучення — 90–95 %. Недоліком є велика собівартість процесу із-за високої вартості самого матеріалу, його обробки, регенерації, необхідності утилізації фтор-збагачених відходів, зниження ефективності процесу при наявності конкуруючих аніонів, низьким значенням рН очищеної води і забруднення її хлорид-аніонами [23].

У таблиці представлені результати дослідження адсорбційного вилучення фтору з водних розчинів. На ступінь вилучення фтору ( $\alpha$ ) впливають наступні фактори: обмінна ємність сорбенту, рН розчину, вихідна концентрація

#### Адсорбенти для очищення води від іонів F<sup>-</sup>

Сорбент	Оптимальний рН	C <sub>F<sup>-</sup></sub> , мг/дм <sup>3</sup>	$\alpha$ , %
Активованій оксид алюмінію	5–6	1.0–1.2	95
Термоактивованій боксит	5.5–6.5	1–10	89
Трикальційфосфат	5–6	16	92–94
Гідроксилапатит	2–9	10–30	97–98
Монтморилоніт	2	5–10	94
Активоване вугілля	3–3.5	2.1	91

фтору в розчині (C<sub>F<sup>-</sup></sub>), попередня обробка сорбенту хімічними реагентами, наявність у розчині сторонніх домішок, швидкість потоку при динамічному режимі очистки або час взаємодії сорбенту і розчину при статичному режимі [24].

До переваг сорбційних методів відноситься високий ступінь очистки і дешевизна матеріалів, до недоліків — вузький діапазон оптимального рН, при якому відбувається максимальне вилучення іонів F<sup>-</sup>; вплив на ступінь вилучення сторонніх домішок; зміна фізико-хімічних показників води (концентрації іонів Cl<sup>-</sup>, Al<sup>3+</sup>, рН, лужності).

Мембранні методи широко використовуються для систем водоочищення. Основні характеристики мембранних процесів представлені в роботах [25]. Електро-мембранні процеси (ЕМП) належать до процесів рідкофазного розділення. За рахунок власних міжйонних взаємодій може виникати рушійна сила іонного розділення, яка набагато перевищує рушійну силу, обумовлену тільки градієнтом концентрації. Але таке розділення завжди обмежується ефектом Доннана, а, з іншого боку, потік іонів, що виникає, занадто малий для його використання в промисловості. Але ці обмеження можна подолати під дією зовнішнього електричного потенціалу. Застосовуючи достатній набір мембран та відповідний високий електричний потенціал, можна видалити із розчину навіть залишки іонів, концентрація яких лежить поза доннанівською рівновагою. Іонний потік у цьому випадку обумовлений головним чином електричним переносом.

Існує декілька основних ЕМП, які можуть охопити широкий спектр задач, пов'язаних з очищенням, виділенням, отриманням, розділенням різних речовин. До них належать: мембранний електроліз, електродіаліз (в тому числі з біполярними мембранами), електродеіонізація, електросорбція, електрогравітація (електроосадження), безперервний іонний обмін, електрофорез тощо [25].

*Мембранний електроліз* для отримання луґу був вивчений у 1975 році японською фірмою "Асахікемікл". На сьогодні виробництво за цією технологією досягає 1300 тон на рік по гідроксиду натрію. Але є роботи [25, 26], в яких розглянута можливість застосування методу мембранного електролізу для очистки мінералізованих вод.

*Електродіаліз* використовувався для очистки води з вихідними концентраціями фтору 5, 10, 15 і 20 мг/дм<sup>3</sup>. Проведені дослідження і встановленні оптимальні технологічні параметри процесу свідчать про перспективність даного методу при очищенні солоної води (до 5000 мг/дм<sup>3</sup>), що містить 15 мг/дм<sup>3</sup> фторид-аніонів. Цей метод дає можливість отримати воду з концентрацією розчинених речовин і фторидів відповідно  $\leq 600$  та  $\leq 1.5$  мг/дм<sup>3</sup>. Схему електродіалізої експериментальної установки представлено на рис. 1 [22].

Перевагами методу електродіалізу є високий ступінь вилучення; він не вимагає застосування хімічних реагентів; дозволяє використовувати термічно та хімічно більш стійкі мембрани, що робить можливим здійснювати процес розділення при високих температурах і в широкому діапазоні рН. Недоліки: концентраційна поляризація, що призводить до осадження солей на поверхню мембран і зменшує період їх використання; не дозволяє вилучати з розчину незаряджені частинки. Застосування нанофільтрації для очистки підземних вод з вихідною концентрацією солей 2035 мг/дм<sup>3</sup> і фторидів 13.5 мг/л забезпечило зниження цих параметрів відповідно до 230 та 0.7 мг/л і отримання питної води необхідної якості.

*Електродеіонізація (ЕДІ)* — це процес неперервної демінералізації води з використанням іонообмінних смол, іонселективних мембран і

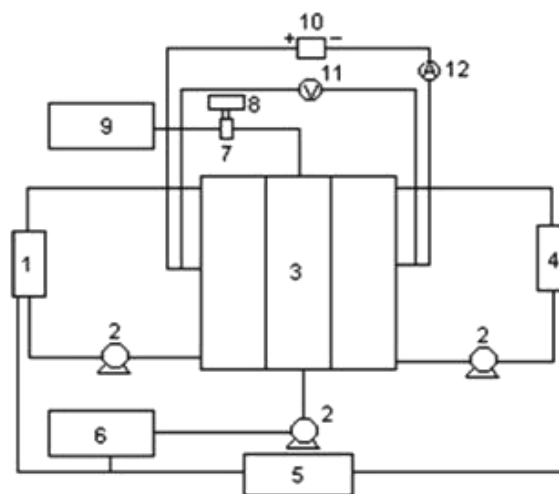


Рис. 1. Експериментальна установка: анодне відділення (1); насос (2); електродіалізна комірка (3); катодне відділення (4); термостат (5); живильний резервуар (6); резервуар для вимірювання рН (7); рН-метр (8); контейнер для відходів (9); джерело струму (10); вольтметр (11); амперметр (12).

постійного електричного поля. Основною рушійною силою процесу ЕДІ є різниця потенціалів постійного електричного поля по обидві сторони мембранного каналу, заповненого іонообмінною смолою. Саме різниця потенціалів забезпечує перенос розчинених іонів із потоку води через іонселективні мембрани і безперервну регенерацію іоніту.

*Електросорбція* — процес, схожий до електродіалізу, але не є безперервним. Набір мембран для нього складається із ряду сплюснених мембранних мішків, причому одна сторона мішка є катіонообмінною, а інша — аніонообмінною. При подачі електричного струму катіони, що містяться у вихідному розчині, який омиває мішок, переходять в нього через катіонообмінну сторону, а аніони, навпаки, — через аніонообмінну. Розчини, що знаходяться по обидві сторони мішка, збіднюються на іони, а розчин у середині мішка концентрується, після чого може бути видалений із мембранних мішків шляхом зміни напрямлення постійного струму на протилежний.

*Безперервний іонний обмін.* Для проведення процесу застосовують набір мембран, які є тільки катіонообмінними або аніонообмінними.

Наприклад, нейтралізація цитрусового соку, як правило, супроводжується безперервним заміщенням іона цитрату в необробленому соку на гідроксильну групу із очищуючого розчину за допомогою набору аніонообмінних мембран.

Використання нанофільтрації для очистки підземних вод з вихідною концентрацією солей  $2035 \text{ мг/дм}^3$  і фторидів  $13.5 \text{ мг/л}$  забезпечило зниження цих параметрів відповідно до  $230$  та  $0.7 \text{ мг/л}$  і отримання питної води необхідної якості. Перевагами нанофільтрації є: селективне розділення йонів однакової валентності, що не приводить до повного знесолювання води; низькі експлуатаційні витрати та відносно дешеві мембранні матеріали з високим періодом служби останніх. Недоліки цього методу: не забезпечує видалення невеликих органічних молекул та іонів металів (нижня межа — декілька сотень дальтон).

Для очистки води з високим вмістом солей (заліза, стронцію, нітратів, фторидів) та високою твердістю найбільш вигідною є технологія оберненого осмосу, оскільки вона забезпечує високий ступінь очистки. Основними факторами, які впливають на ефективність дефторування оберненого осмосу, є хімічний склад (зокрема, вихідна концентрація фтору), рН, витрати води, тиск, температура тощо. Так, було досліджено вплив цих факторів на ступінь вилучення фторид-аніонів з водного розчину з вихідною концентрацією  $2.5\text{--}10 \text{ мг F}^-/\text{л}$ . В експерименті використовувалась тришарова поліамідна мембрана спіральної форми. При збільшенні тиску від  $50$  до  $500 \text{ кПа}$  ступінь очистки зростав від  $82$  до  $92.6\%$ . Збільшення витрат очищеної води від  $6$  до  $24 \text{ л/год}$  збільшує ступінь очистки від  $87$  до  $92.4\%$  внаслідок зменшення концентраційної поляризації на поверхні мембран. Залежність ступеня вилучення  $\text{F}^-$  від рН у діапазоні  $3.5\text{--}8$  має яскраво виражений екстремальний характер з максимумом при рН  $7$ . При більш високих значеннях температури очищення погіршується через підвищення розчинності та інтенсивності дифузії. Також було відмічено залежність ефективності оберненого осмосу від вихідної концентрації фтору в розчині. Так, зі збільшенням почат-

кової концентрації  $\text{F}^-$  в очищуваній воді від  $2.5$  до  $10 \text{ мг/л}$ , як і при використанні інших методів дефторування, ефективність процесу знижується. Тому видно, що максимальний ступінь очистки,  $90.5\%$ , досягається тільки при підборі оптимальних параметрів процесу (тиск  $0.2 \text{ МПа}$ , рН  $7$ , температура  $\approx 30^\circ\text{C}$ , витрати —  $15 \text{ л/год}$ , вихідна концентрація фтору —  $2.1\text{--}4.9 \text{ мг/л}$ ). Переваги методу оберненого осмосу: високий ступінь очистки не тільки фторид-аніонів, але і різних неорганічних та органічних речовин, пестицидів, мікроорганізмів; одночасна дезинфекція води, відсутність хімічних реагентів; робота в широкому діапазоні рН; великий строк використання мембран; простота проведення процесу при мінімальних трудових ресурсах. Недоліки: повне знесолювання води, що вимагає стабілізації очищеної води по рН та по вмісту ряду солей, висока вартість процесу [25–27].

У результаті аналізу відомих на сьогодні методів дефторування води було встановлено, що жоден з них не може бути універсальним. Що підтверджується тим, що ні один з них не має широкомасштабного користування в жодній країні світу. Але, з іншого боку, будь-який з них може забезпечити видалення фторид-аніонів із води до потрібного рівня, причому ефективність кожного метода визначається соціально-географічними та екологічними умовами країни та її економічними і технологічними можливостями [23, 24, 27].

#### **Підвищення вибіркової іонообмінних матеріалів шляхом створення нанокомпозитів з селективними неорганічними сполуками**

*Неорганічні іонообмінні матеріали на основі індивідуальних гідратованих оксидів.* Стосовно електромембранних процесів актуальною є задача вибіркового вилучення з розчину того чи іншого компоненту. На жаль, іонообмінні мембрани, призначені для цих процесів, не є селективними до певних іонів. Відомі іонселективні мембрани, придатні лише для застосування в іонселективних електродах — індикаторних або вимірювальних з відносно високою специ-

фічністю до окремого іона або типу іонів [24].

Інтерес до неорганічних сорбентів і мембран зумовлений потребою в таких матеріалах, які характеризуються високою термостабільністю, стійкістю до впливу іонізуючого випромінювання, легкістю регенерації, а також високою селективністю до тих чи інших іонів. Серед таких матеріалів важливе місце займають неорганічні полімери на основі гідратованих діоксидів металів IV групи, наприклад, цирконію (надалі ГДЦ). Це зумовлено не тільки високою сорбційною ємністю (для сорбентів) вказаних матеріалів, але і їх технологічністю (наприклад, можливість отримання у вигляді гранул, а не порошків) [23, 25–27]. Крім того, гідратовані діоксиди представляють клас неорганічних матеріалів, які поряд з катіонообмінними властивостями характеризуються також і аніонообмінними залежно від кислотності розчину.

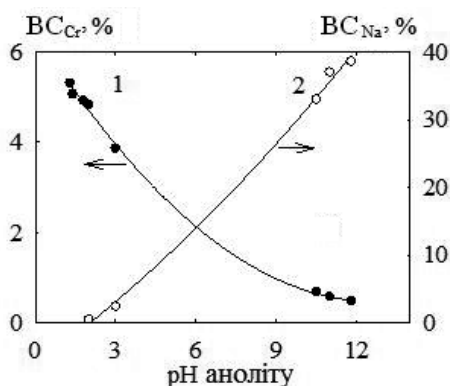


Рис. 2. Вихід за струмом Cr(VI) (1) та Na<sup>+</sup> (2) як функція pH розчину з приймаючої сторони мембрани Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-ГДЦ-4. Катодит — нейтральний розчин, C<sub>Cr</sub> = 2 моль·м<sup>-3</sup>, аноліт — розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> або NaOH, або суміш Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. i = 2 А·м<sup>-2</sup>, Q = 0.93 см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>, ω = 0.01 м·с<sup>-1</sup>.

За даними рис. 2 [25], дифузія кислоти або лугу через мембрану зумовлює аніоно- або катіонообмінну здатність останньої. У випадку, коли мембрана розділяє нейтральний і кислий (лужний) розчини, функція мембрани визначається останнім. Так, у кислому середовищі здебільшого переносяться аніони, а в лужному — Na<sup>+</sup> в катодит.

В останні роки особлива увага приділяється створенню нового типу іонообмінників —

нанокомпозиційних матеріалів, що містять наночастки іонообмінника з набором певних функціональних властивостей, введені в матрицю, для якої ці властивості менш характерні. Так, слід очікувати, що азотовмісні матеріали, зокрема комплекси цирконію з фосфорнітрилхлоридом (далі ЦФНХ), будуть демонструвати значну селективність до іонів важких металів, фтору, хрому в результаті утворення поверхневих комплексних сполук. Також припускається, що композиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту (ОНВ) характеризуватимуться селективністю до хромат та фторид-аніонів, причому в широкому інтервалі pH [22, 26–28].

Композиційні мембрани (сорбенти) складаються із двох або більше шарів різного функціонального призначення, причому ці шари можуть бути виготовлені окремо із різних матеріалів, а потім з'єднані. В спрощеному варіанті композиційні матеріали утворені з двох шарів: тонкого (активного) і відносно товстого підтримуючого (підложки) з високою пористістю. Багато сучасних типів мембран є композиційними в широкому розумінні, оскільки більшість з них армують волокнами, тканинами або нетканними матеріалами. Композиційні мембрани широко використовуються в баромембранних процесах (зворотній осмос, нано-, ультра- і мікрофільтрація), дифузійно-мембранних (первапорація, мембранна дистиляція, газорозділення), а також в електромембранних процесах (електродіаліз, мембранний електроліз). Важливою перевагою композиційних мембран порівняно з асиметричними (в яких макромолекули орієнтовані здебільшого в одному напрямку) є можливість досягнення максимальної ефективності процесу з їх участю при мінімальній товщині як активного шару, так і мембрани в цілому [29–32].

Поширеним способом нанесення активного шару на підложку є золь-гель метод [33–36], що включає приготування золю, нанесення його на поверхню підкладки, гелеутворення і термообробку. Золь є стійкою суспензією колоїдних частинок, а гель — агломерат цих частинок. Гелеутворення відбувається безпосередньо в процесі термообробки. Шляхом регулювання розмі-



рів колоїдних частинок золю, умов гелеутворення і термообробки можна цілеспрямовано формувати шар із заданим розміром пор.

Неорганічні іонообмінні матеріали на основі складних гідратованих оксидів. Сорбцію і рухливість іонів Cr(VI) у подвійних оксигідратах на основі оксиду Al досліджували автори робіт [31, 37]. Синтез індивідуального  $Al_2O_3 \cdot nH_2O^*$  та бінарних оксигідратів складу  $Zr_{1-x}Al_xO_y \cdot nH_2O^*$ ,  $Zr_{1-x}Al_xO_y \cdot nH_2O^{**}$ ,  $Sn_{1-x}Al_xO_y \cdot nH_2O$ ,  $Ti_{1-x}Al_xO_y \cdot nH_2O$  було проведено методом золь-гель синтезу через стадію гелеутворення з обробкою модифікуючим реагентом. Вибір складу бінарних оксигідратів був зроблений на підставі припущення про те, що поєднання в одному матеріалі оксигідратів з різними кислото-основними властивостями викличе зміну сорбційних властивостей отриманих матеріалів (перш за все, зміщенню  $pH_{ТНЗ}$  в основну область). Досліджено кінетику сорбції іонів Cr(VI) оксигідратними сорбентами з лужних і кислих розчинів. Час досягання величини сорбції, що становить половину граничної, системою сорбент-розчин хромату становить від 2 до 7 хвилин. Виявлено, що спостерігається значне покращення кінетичних характеристик оксигідратних сорбентів по відношенню до Cr(VI) ( $CrO_4^-$  при pH 2.5 та  $Cr_2O_7^-$  при pH 10.5), яке пов'язано, ймовірно, з розмірами іонів, що існують у розчині, це і приводить до підвищення коефіцієнтів дифузії для іонів Cr(VI). Знайдено, що для всіх вивчених бінарних оксигідратів величина коефіцієнта дифузії Cr(VI) знаходиться в інтервалі  $0.1-0.3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , а рухливості адсорбованих іонів Cr(VI) для бінарних оксигідратів, розрахованих з кінетичних даних  $\bar{u}_1$  та значень питомої електропровідності  $\bar{u}_{II}$ , досить добре корелюють [31, 37].

Статтю [37] присвячено аналізу головних чинників впливу на вибірковість і кінетику поглинання кисеньвмісних аніонів (хромат-, арсенат-аніони) і гідратостворюючих катіонів важких металів (мідь, кадмій, свинець, стронцій) гідратованими оксидами складу  $M(1)_xM(2)_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ , де M(1) — Zr, Ti, Sn; M(2) — Mn, Al. Наведено підсумкові дані з величин коефіцієнта розподілу і коефіцієнта дифузії іонів, розрахо-

ваних з ізотерм сорбції і кінетичних залежностей, для індивідуальних і модифікованих оксидів цирконію, титану, стануму. При співставленні отриманих величин з властивостями поверхні (заряд, пориста структура, вміст води) складних гідратованих оксидів знайдено, що у випадку створення просторової сітки гідрогелю за рахунок зв'язків місткового типу M(1)–O–M(1), M(1)–O–M(2) можливе досягнення величин коефіцієнта дифузії і рухливості вибірково сорбованих іонів, на два порядки вищих за такі ж у кристалічних структурах.

Неорганічні іонообмінні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту. Отримання нових неорганічних композиційних матеріалів (мембран і сорбентів) на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) та основного оксинітрату вісмуту (ОНВ) досліджено у роботах [38, 39]. Синтез наноконкомпозитів ГДЦ–ОНВ здійснювали шляхом приготування суспензії ОНВ у золі ГДЦ з подальшим її ультразвуковим активуванням (для подрібнення частинок ОНВ та їх рівномірному розподіленні в об'ємі золю) впродовж різного періоду часу (1, 3, 5, 10, 15 хв). Після цього проводили термообробку зразків. Таким чином були отримані зразки композитів з різним співвідношенням Zr : Ві у вигляді склоподібних гранул наноконкомпозита розміром 0.1–1 мм. Авторами були досліджені характеристики пористої структури отриманих мембран (рис. 3) та їх фізико-хімічні властивості методами термічної десорбції азоту, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії. Визначено, що отримані матеріали не є простими механічними сумішами, а мікропористі наноконпозиційні мате-

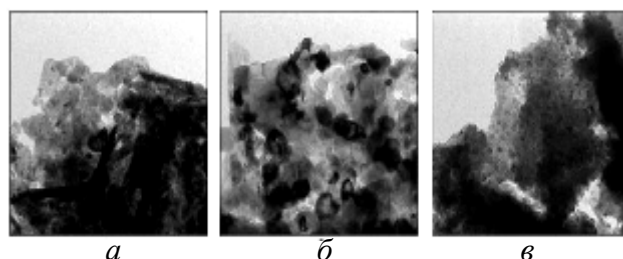


Рис. 3. ТЕМ-мікрофотографії зразків ОНВ (а), ГДЦ (б) та наноконкомпозиту ГДЦ–ОНВ при ультразвуковій активації впродовж 10 хв (в).

ріали з розвинутою поверхнею і значною селективністю відносно іонів Cr(VI).

У роботах [28, 39] наведені результати дослідження електропереносу аніонів Cr(VI) через композиційні мембрани, модифіковані нанокomпозитом гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту. Було встановлено, що введення іонітів у пори керамічної матриці приводить до появи у них зарядової селективності, яка виявляється навіть у висококонцентрованих розчинах. Визначено оптимальний вміст модифікатора у порах мембрани, при якому числа переносу цих іонів при електродіалізі висококонцентрованого багатокомпонентного розчину досягають 0.97.

Результати дослідження селективності модифікованих мембран на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату до F<sup>-</sup> наведено в роботі [26].

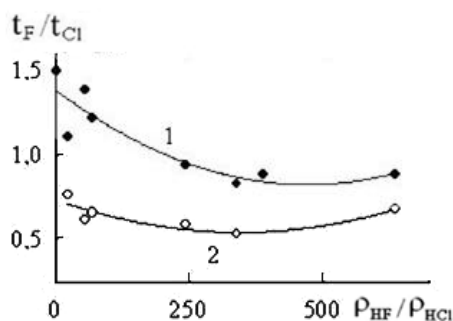


Рис. 4. Залежність співвідношення чисел переносу F<sup>-</sup> і Cl<sup>-</sup> від співвідношення питомих опорів розчинів HF і HCl. Мембрани містили ГДЦ—ОНВ (1) та ГДЦ (2).

Представлені результати дослідження зарядової селективності мембран по відношенню до Cl<sup>-</sup> і F<sup>-</sup> потенціометричним методом. Знайдені умови синтезу мембран з оптимальними поєднанням кінетичних та селективних характеристик. Залежність потенціометричних чисел переносу для F<sup>-</sup> і Cl<sup>-</sup> від співвідношення опорів розчинів вказує на селективність композиційних мембран по відношенню до фторид-аніонів [27].

**ВИСНОВКИ.** Запропоновано метод надання керамічним мембранам зарядової селективності і вибірковості щодо іонів Cr(VI) та F<sup>-</sup> шляхом модифікування неорганічної мембра-

ни наночастинками селективного іоніту на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту. Вивчено шляхи регулювання їх пористої структури на нано- та мікрорівнях. На відміну від відомих, метод полягає у формуванні в порах мембран активного шару нанокomпозиту гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту при збереженні його іонообмінної спроможності. Показано, що виникнення зарядселективних властивостей мембран зумовлено блокуванням макропор матриці агрегатами наночастинок композиту ГДЦ—ОНВ та великими частинками, розмір яких є співставленим із розміром агрегатів (46 нм). Наявність нанопор обумовлює зарядову селективність мембран, а макропор — значну електропровідність композиційних мембран.

При зіставленні концентрації протиіонів у мембрані, розрахованих з використанням величин їх чисел переносу, електропровідності твердої фази і коефіцієнту дифузії електроліту, а також із застосуванням рівняння Доннана, знайдено, що розмір пор, що визначають зарядову селективність, знаходиться в нанорозмірному діапазоні. Це підтверджує теоретично розраховані, а також дані порометричних вимірювань. Досліджено можливість практичного використання неорганічних композиційних мембран для регенерації хромового електроліту в режимі дограничного струму. У випадку одноразово модифікованої мембрани вихід за струмом аніонів Cr(VI) становить 15 %, це у 10 разів вище, ніж у випадку немодифікованої мембрани. Хоча ідеальна селективність в цьому випадку не досягається, отримані результати свідчать про те, що при більшому вмісті ннокomпозиту у матриці може бути досягнена значно вища продуктивність процесу електродіалізу.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АНИОНОВ Cr(VI) И F(I) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.С.Руденко \*

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Акаде-

мика Палладин, 32/34, Киев, 03142, Украина.  
\* e-mail: [rudenkochemas@gmail.com](mailto:rudenkochemas@gmail.com)

Обзор посвящен проблеме техногенного загрязнения водного бассейна токсичными соединениями, в частности анионными соединениями Cr(VI) и F(I), а также техническим и научным путям ее решения. Рассмотрены источники попадания соединений хрома и фтора в окружающую среду, их значение для жизнедеятельности живых организмов. Проанализированы содержание соединений хрома и фтора в различных объектах окружающей среды, особое внимание уделено их концентрации в различных объектах. Рассмотрены перспективы методов электромембранной технологии: электродиализа, мембранного электролиза и электродеионизации, которая сочетает ионный обмен и электродиализ. Широкое использование указанных процессов сдерживается, прежде всего, низкой химической и термической стабильностью органических полимерных мембран и их склонностью к аккумуляции органических примесей. Кроме того, сильнокислотные иониты и мембраны, являющиеся заряд-селективными, не проявляют селективности в отношении определенных ионов. В то же время для известных более стабильных неорганических мембран не присуща даже зарядовая селективность, что затрудняет их использование в электромембранных процессах разделения. Как перспективные для селективного электромембранного извлечения анионных соединений Cr(VI) и F(I) рассмотрены неорганические мембраны и гранулированные иониты на основе селективных оксидных соединений, характеризующихся достаточно высокой химической стабильностью по сравнению с полимерными материалами, а также избирательностью поглощения определенных ионов. Показано, что перспективным направлением в развитии современных методов разделения и селективного извлечения анионов Cr(VI), F(I) является разработка композиционных селективных мембран и ионообменных сорбентов, которые объединяют преимущества как химически стабильной неорганической матрицы, так и селективного ионита на основе соответствующих соединений.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** композиционные мембраны, ионообменные сорбенты, селективность, электромембранные методы разделения, электродиализ.

COMPOSITE MATERIALS BASED ON HYDROGEN DIOXIDE WITH ZIRCONIA FOR THE DISPOSAL OF

ANIONES Cr(VI) AND F(I) FROM WATER SOLUTIONS

O.S.Rudenko\*

*V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyev, 03142, Ukraine*

\* e-mail: [rudenkochemas@gmail.com](mailto:rudenkochemas@gmail.com)

The review is devoted to the problem of technogenic pollution of a water environment by toxic compounds, in particular, anionic compounds Cr(VI) and F(I), as well as technical and scientific ways to solve the problem. The sources of chromium and fluoride compounds entering the environment, their significance for the vital activity of living organisms, including the effect on human health, are considered. The content of chromium and fluorine compounds in various environmental objects was analyzed; special attention was paid to the concentration of these compounds in various water objects (rivers, seas, lakes, groundwater, drinking water, etc.). From existing methods for removing compounds of fluorine and chromium from aqueous solutions a reagent treatment, mutual neutralization, biological, ion exchange and membrane methods are reviewed. The prospects of methods of electro-membrane technology are considered: electrodialysis, membrane electrolysis, as well as electrodeionization, which combines ion exchange and electrodialysis. The widespread use of these processes is restrained, first of all, by the low chemical and thermal stability of organic polymer membranes and their propensity to accumulate organic impurities. In addition, strongly acidic ion exchangers and membranes that are charge-selective do not exhibit selectivity with respect to certain ions. At the same time, for even better known inorganic membranes, even the charge selectivity is not inherent, which makes it difficult to use them in electromembrane separation processes. Inorganic membranes and granulated ion exchangers on the basis of selective oxide compounds characterized by sufficiently high chemical stability compared with polymeric materials, as well as the selectivity of the absorption of certain ions, are considered as promising for selective electromembrane extraction of anionic compounds Cr(VI) and F(I). It is shown that the perspective direction in the development of modern methods of separation and selective extraction of anions Cr(VI), F(I) is the development of composite selective membranes and ion exchange sorbents that combine the advantages of both a chemically stable inorganic matrix and selective ion exchangers based on the corresponding compounds.

**Keywords:** composite membranes, ion-exchange sorbents, selectivity, electromembrane methods of separation, electro dialysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Dzyazko Yu.S., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. et al.* Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electro dialytic separation // *Nanoscale Res. Lett.* -2014. -**9**, № 1. -P. 271–282.
2. *Мамырбаев А.А.* Токсикология хрома и его соединений, монография. -Актобе, 2012.
3. *Бессонова В.П., Иванченко О.Е.* Хром в окружающей среде // *Питання біоіндикації та екології.* -Вип. 16, № 1. -С. 13–29.
4. *Salnikow K., Zhitkovich A.* Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Co-carcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium // *Chem. Res. Toxicol.* -2008. -**21**. -P. 28–44.
5. *Миралиева С.А., Кубалова Л.М.* Биологическая роль хрома // *Совр. наукоємкие технологии.* -2014. -№ 7 (2). -С. 91–91.
6. *Vincent J.B.* Chromium: Physiology. *Encyclopedia of Food and Health.* -2016. -P. 108–113.
7. *Донских И.В.* Влияние фтора и его соединений на здоровье населения (обзор данных литературы) // *Acta Biomedica Scientifica.* -2013. -№ 3–2. -С. 179–185.
8. *Barbier O., Arreola-Mendoza L., Del Razo L.M.* Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-biological interactions.* -2010. -**188**. -P. 319–333.
9. *Clifton M. Carey* Focus on Fluorides: Update on the Use of Fluoride for the Prevention of Dental Caries. // *J. Evidence Based Dental Practice.* -2014. -**14**. -P. 95–102.
10. *Тригуб В.І.* Закономірності поширення фтору у навколишньому середовищі. Геополітика і екогеодинаміка регіонів. -2014. -**10**, № 1. -С. 231–238.
11. *Карманов А., Полина И.* Технология очистки сточных вод. -ЛитРес, 2018.
12. *Нистратов А.В., Клушин В.Н., Ерофеева В.Б.* Разработка процесса очистки от хрома (VI) сточных вод гальванического производства активным углём на торфополимерной основе // *Успехи в химии и хим. технол.* -2012. -№ 10 (139). -С. 94–98.
13. *Селиванова Н.В., Трифонова Т.А., Ширкин Л.А.* Утилизация отходов гальванического производства // *Изв. Самар. науч. центра РАН.* -2011. -№ 1–8. -С. 2085–2088.
14. *Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х.* Исследование процесса сорбции ионов хрома (III) и хрома (VI) из воды активированными углеродными адсорбентами // *Вестн. Башкирск. ун-та.* -2009. -№ 2. -С. 385–388.
15. *Тураев Д.Ю.* Извлечение катионов тяжелых металлов из кислых растворов, содержащих сильные окислители // *Успехи в химии и хим. технол.* -2010. -№ 9 (114). -С. 11–16.
16. *Kumbasar R.A.* Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant // *Separ. Purif. Technol.* -2008. -**64**, № 1. -P. 56–62.
17. *Kozłowski C.A., Walkowiak W.* Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes // *Water Research.* -2002. -**36**, № 19. -P. 4870–4876.
18. *Sadyrbaeva T.Zh.* Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using a novel hybrid liquid membrane—electrodialysis process // *Chem. Eng.Proc.:Process Intensification.* -2016. -**99**. -P. 183–191.
19. *Kozłowska Cezary A., Walkowiak W.* Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes // *Water Research.* -2002. -**36**, № 19. -P. 4870–4876.
20. *Senol A.* Amine extraction of chromium (VI) from aqueous acidic solutions // *Separ. Purif. Technol.* -2004. -**36**, № 1. -P. 63–75.
21. *Saha B., Gill R.J., Bailey D.G et al.* Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336 // *React. Funct. Polym.* -2004. -**60**. -P. 223–244.
22. *Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Be-lyakov V.N.* Cr(VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters // *J. Appl. Electrochem.* -2007. -**37**, № 2. -P. 209–217.
23. *Коландо Л.И., Сердюк Ю.А.* Способ глубокой очистки питьевых и сточных вод от фтора // *Экол. системы и приборы.* -2006. -№ 1. -С. 50.
24. *Шаринов Т.В., Мустафин А.Г.* Утилизация фторсодержащих сточных вод производства кремнефтористого натрия // *Вестн. Башкир. ун-та.* -2010. -**15**, № 1. -С. 38–41.
25. *Dzyazko Yu.S., Vasilyuk S.L., Rozhdestvenskaya L.M. et al.* Electro-deionization of Cr(VI)-Containing Solution. Part II: Chromium transport through inorganic ion-exchanger and composite ceramic membrane // *Chem. Eng. Commun.* -2008. -**196**, № 1(2). -P. 22–38.
26. *Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L. et al.* Electro-deionization of Cr(VI)-containing solution. Part I: chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger // *Ibid.* -2008. -**196**, № 1(2). -P. 3–21.
27. *Руденко А.С., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н. и др.* Неорганические мембраны, модифицированные наноккомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута для селективного извлечения ионов F<sup>-</sup> из водных

- растворов // Ученые записки Таврического национ. ун-та им. В.И.Вернадского. -2011. -**24** (63), № 3. -С. 172–175.
28. Condor S., Larbot A., Younssi S.A., Persin M. Use of ultra- and nanofiltration ceramic membranes for desalination // *Desalination*. -2004. -**168**. -P. 207–213.
  29. Куделко Е.О., Мальцева Т.В., Беляков В.Н. Анионообменные свойства оксигидратов состава  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ ,  $M = Zr, Ti, Sn$  // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 1. -С. 6–11.
  30. Мальцева Т.В. Вплив введення оксидів марганцю і алюмінію до складу оксигідратів цирконію, титану, стануму на вибірковість і кінетику сорбції кисень-вмісних іонів // Укр. хим. журн. -2018. -**84**, № 8. -С. 84–90.
  31. Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С., Руденко О.С. та ін. Нові селективні наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та основного оксонітрату вісмуту // Доп. НАН України. -2013. -№ 8. -С. 135–140.
  32. Dzyazko Yu.S., Volkovich Yu.M. et al. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electro-dialytic separation // *Nanoscale Res. Lett.* -2014. -**9**, № 1. -P. 271–282.
  33. Кравченко Т.А., Калиничев А.И., Полянський Л.Н., Конев Д.В. Наноконпозиції металл–іонообменник. -М.: Наука, 2009.
  34. Gestel T.V., Vandecasteele C., Buekenhoudt A. et al. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability // *J. Membr. Sci.* -2002. -**207**, № 1. -P. 73–89.
  35. Аверин И.А. Особенности синтеза и исследования наноконпозиционных пленок, полученных методом золь–гель технологии // Изв. высш. учеб. заведений. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. -2012. -**2**. -С. 155–162.
  36. Tanaka Yo. Ion-Exchange Membranes. Fundamentals and Applications. -Amsterdam: Elsevier, 2007.
  37. Maltseva T. V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) by double hydroxides on the basis of Al oxide and Zr, Sn, and Ti oxides // *Russian J. Phys. Chem. A*. -2009. -**83**, № 13. -P. 2336–2339.
  38. Дзязько Ю.С., Руденко А.С., Юхин Ю.М. и др. Неорганические мембраны, модифицированные наноконпозицией гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 6. -С. 67–72.
  39. Dzyazko Yu.S., Rudenko A.S., Yukhin Yu.M. et al. Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electro-dialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution // *Desalination*. -2014. -**342**. -P. 43–51.

## REFERENCES

1. Dzyazko Yu.S., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F., Gomza Yu.P. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electro-dialytic separation. *Nanoscale Research Letters*. 2014. **9** (1): 271.
2. Mamyrbaev A.A. Toxicology of chromium and its compounds. (Aktober, 2012).
3. Bessonova V.P., Ivanchenko O.E. Chromium in the environment. *Nutrition bioindikatsii and ecology*. 2011. **16** (1): 13.
4. Salnikow K., Zhitkovich A. Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium. *Chem. Res. Toxicol.* 2008. **21**: 28.
5. Miralieva S.A., Kubalova L.M. The biological role of chromium. *Sovrem. high technology*. 2014. **2** (7): 91.
6. Vincent J.B. Chromium: Physiology. *Encyclopedia of Food and Health*. 2016. 108.
7. Donskikh I.V. The influence of fluorine and its compounds on people's health (literature review). *Acta Biomedica Scientifica*. 2013. 3–2: 179.
8. Barbier O., Arreola-Mendoza L., Del Razo L.M. Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-biological interactions*. 2010. **188**: 319.
9. Clifton M. Carey Focus on Fluorides: Update on the Use of Fluoride for the Prevention of Dental Caries. *Journal of Evidence Based Dental Practice*. 2014. **14**: 95.
10. Trigub V.I. Patterns of distribution of fluorine in the environment. *Geopolitics and eco-geodynamics of the regions*. 2014. **10** (1): 231.
11. Karmanov A., Polina I. *Wastewater treatment technology*. (LitRes, 2018).
12. Nistratov A.V., Klushin V.N., Erofeeva V.B. Development of the Chromium (VI) Wastewater Treatment Process of Electroplating Production of Active Carbon on a Peat-Polymer Base. *Advances in Chemistry and Chem. tehnol.* 2012. **139** (10): 94.
13. Selivanova N. V., Trifonova T. A., Shirkin L.A. Utilization of electroplating waste. *Izv. Samar. Scientific Center of RAS*. 2011. (1–8): 2085.
14. Valinurova E.R., Gimaeva A.R., Kudasheva F.Kh. Investigation of the Sorption Process of Chromium (III) and Chromium (VI) Ions from Water by Activated Carbon Adsorbents, *Vestn. Bashkir. un-that*. 2009. (2): 385.
15. Turaev D.Yu. Extraction of heavy metal cations from acidic solutions containing strong oxidizing agents. *Advances in chemistry and chemical. tehnol.* 2010. **114** (9): 11.
16. Kumbasar R.A. Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane

- using trioctylamine as extractant. *Separ. Purif. Technol.* 2008. **64** (1): 56.
17. Kozłowski C.A., Walkowiak W. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research.* 2002. **36** (19): 4870.
  18. Sadyrbaeva T.Zh. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using a novel hybrid liquid membrane—electrodialysis process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2016. **99**: 183
  19. Kozłowska Cezary A., Walkowiak W. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research.* 2002. **36** (19): 4870.
  20. Senol A. Amine extraction of chromium (VI) from aqueous acidic solutions. *Separ. Purif. Technol.* 2004. **36** (1): 63.
  21. Saha B., Gill R.J., Bailey D.G., Kabay N., Arda M. Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336. *React. Funct. Polym.* 2004. **60**: 223.
  22. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lopicque F., Belyakov V.N. Cr(VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters. *J. Appl. Electrochem.* 2007. **37** (2): 209.
  23. Kolando L.I., Serdyuk Yu.A. Method of deep purification of drinking and waste waters from fluorine. *Ecol. systems and devices.* 2006. (1): 50.
  24. Sharipov T.V., Mustafin A.G. Disposal of fluorine-containing wastewater of sodium silicofluoride production. *Vestn. Bashkir. un-that.* 2010. **15** (1): 38.
  25. Dzyazko Yu.S., Vasilyuk S.L., Rozhdestvenskaya L.M., Belyakov V.N., Stefanyak N.V., Kabay N., Yuksel M., Arar O., Yuksel U. Electro-deionization of Cr (VI)-Containing Solution. Part II: Chromium transport through inorganic ion-exchanger and composite ceramic membrane. *Chemical Engineering Communications.* 2008. **196** (1(2)): 22.
  26. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N., Kabay N., Yuksel M., Yuksel U. Electro-deionization of Cr(VI)-containing solution. Part I: chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chemical Engineering Communications.* 2008. **196** (1(2)): 3.
  27. Rudenko A.S., Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N., Tsyba N.N., Yukhin Yu.M. Inorganic membranes modified with nanocomposite of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate for selective extraction of ions F<sup>-</sup> from aqueous solutions. *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I.Vernadsky.* 2011. **24** (63) (3): 172.
  28. Condor S., Larbot A., Younssi S.A., Persin M. Use of ultra- and nanofiltration ceramic membranes for desalination. *Desalination.* 2004. **168**: 207.
  29. Kudelko E.O., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Anion-exchange properties of oxyhydrates of the composition  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ , M – Zr, Ti, Sn. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2012. **78** (1): 6.
  30. Maltseva T.V. Influencing the introduction of oxides of manganese and aluminum to the warehouse of oxigides in zirconium, titanium, and the standard on vibration and potassium sorption of vigilant ions. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2018. **84** (8): 84.
  31. Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Yu.S., Rudenko O.S., Zheleznova L.I., Belyakov V.M. New selective nanocomposite materials on the basis of zirconium and zirconium and basic oxonite carbon oxide. *Add. NAS of Ukraine.* 2013. (8): 135.
  32. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F., Gomza Yu.P. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of separation. *Nanoscale Research Letters.* 2014. **9** (1): 271.
  33. Kravchenko T.A., Kalinichev A.I., Polyansky L.N., Konev D.V. Metal-ion exchanger nanocomposites. (Moscow: Science, 2009).
  34. Gestel T.V., Vandecasteele C., Buekenhoudt A., Dotremont C., Luyten J., Leysen R., Bruggen B.V., Maes C. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability. *J. Membr. Sci.* 2002. **207** (1): 73.
  35. Averin I.A. Features of the synthesis and study of nanocomposite films obtained by the sol-gel technology. *Izv. higher studies. institutions. Volga region. Phys.-mat. Science.* 2012. **2**: 155.
  36. Tanaka Yo. *Ion-Exchange Membranes. Fundamentals and Applications.* (Amsterdam: Elsevier, 2007).
  37. Maltseva T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) by double hydroxides on the basis of Al oxide and Zr, Sn, and Ti oxides. *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2009. **83** (13): 2336.
  38. Dzyazko Yu.S., Rudenko A.S., Yukhin Yu.M., Tsyba N.N., Belyakov V.N. Inorganic membranes modified with nanocomposite of hydrated zirconia and bismuth oxynitrate. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2012. **78** (6): 67.
  39. Dzyazko Yu.S., Rudenko A.S., Yukhin Yu.M., Palchik A.V., Belyakov V.N. Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electrodialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution. *Desalination.* 2014. **342**: 43.

Надійшла 10.04.2019