УДК 66.081
DOI: 10.17277/vestnik.2026.03.pp.491-504

АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОДЕИОНИЗАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

© И. В. Хорохорина[1], О. С. Филимонова[2] ✉, С. И. Лазарев[2], Т. П. Дьячкова[3], К. В. Брянкин[4], Г. С. Баронин[2], П. Н. Бернацкий[5]

[1] *Кафедра «Природопользование и защита окружающей среды»*;
[2] *кафедра «Механика и инженерная графика»*, *nauka2613@mail.ru*;
[3] *кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»*,
[4] *кафедра «Химия и химические технологии»*,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Российская Федерация;
[5] *кафедра химии, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина»*, *Тамбов, Российская Федерация*

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия; инфракрасная спектроскопия; ионообменная смола; процесс электродеионизации; рентгенофазовый анализ; термогравиметрия; хромсодержащий технологический раствор.

Аннотация: Представлены результаты комплексного исследования структурных изменений смешанной ионообменной смолы на основе сополимера стирола с дивинилбензолом после электродеионизационной очистки технологического раствора, содержащего ионы хрома (VI). С помощью методов инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и рентгенофазового анализа изучены исходный, водонасыщенный и рабочий образцы смолы. Установлено, что электродеионизация не приводит к деструкции полимерной матрицы: смола сохраняет аморфную структуру и химическую природу функциональных групп. Однако выявлены локальные структурные перестройки: смещение аморфного максимума на рентгеновских дифрактограммах в область больших углов 2θ, сужение его ширины, изменение формы полос ИК-спектров, соответствующих сульфо- и аммониевым группам, а также усложнение термодеструкции с появлением многостадийных экзотермических эффектов. Полученные изменения обусловлены взаимодействием функциональных групп с ионами хрома, перераспределением противоионов и изменением гидратации смолы. Результаты свидетельствуют о сохранении целостности материала и обосновывают возможность многократного использования смолы в процессах электродеионизационной очистки хромсодержащих растворов.

Введение

Очистка промышленных сточных вод, содержащих соединения хрома, является одной из актуальных задач современной экологической и химической технологии. Ионы хрома, поступающие в сточные воды предприятий гальванического производства, характеризуются высокой токсичностью, способностью к биоаккумуляции и негативным воздействием на водные экосистемы и здоровье человека [1 – 3]. В связи с ужесточением экологических требований возрастает необходи-

мость разработки эффективных технологий глубокой очистки хромсодержащих растворов и повторного использования очищенной воды [4].

Одним из наиболее перспективных методов удаления ионов металлов из технологических растворов является электродеионизация, сочетающая преимущества ионного обмена и электромембранных процессов. Использование электрического поля обеспечивает непрерывную регенерацию ионообменных материалов непосредственно в процессе очистки, что позволяет повысить эффективность извлечения загрязняющих компонентов и снизить эксплуатационные затраты [5 – 7].

Ключевым элементом процесса электродеионизации является смешанная ионообменная смола, обеспечивающая перенос ионов, повышение электропроводности межмембранного пространства и интенсификацию процессов массопереноса. При длительной эксплуатации смола подвергается воздействию электрического поля, изменяющегося химического состава раствора и адсорбированных ионов металлов, что может приводить к изменению ее химического состава, структуры, функциональных групп и термических свойств [8 – 10].

Несмотря на широкое применение смешанных ионообменных смол в процессах электродеионизации, вопросы, связанные с изменением их физико-химических свойств после эксплуатации при очистке хромсодержащих технологических растворов, изучены недостаточно. В ходе очистки происходит не только сорбция ионов хрома смешанной ионообменной смолой, но и изменение ее химической структуры, функциональных групп и термической устойчивости. Комплексное исследование структуры и состава смолы с использованием современных физико-химических методов позволяет получить новые сведения о механизмах взаимодействия ионов хрома с ионообменной матрицей и оценить влияние процесса электродеионизации на свойства материала [11].

Цель работы – комплексное исследование изменений химического состава, структуры и термических свойств смешанной ионообменной смолы после процесса электродеионизации технологического раствора, содержащего ионы хрома (VI), с использованием методов инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия), дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**), термогравиметрии (**ТГ**) и рентгенофазового анализа (**РФА**).

Материалы и методы

Для проведения комплексного исследования использовали исходный, водонасыщенный и рабочий образцы смешанной ионообменной смолы на основе сополимера стирола с дивинилбензолом, содержащей функциональные группы $–RSO_3H$ для катионообменной фазы и группы $–R_4N^+OH$ – для анионообменной. Соотношение $H^+/OH^–$ в смеси – 49 – 51 % / 51 – 49 %.

Подготовка рабочего образца проводилась на электродеионизационной лабораторной установке по методике [12, 13] с использованием ионообменных мембран МК-40 и МА-41П.

Для получения водонасыщенных образцов смолы помещали в дистиллированную воду по методике [14, 15].

Для проведения исследований методами ДСК и ТГ в тиглях из оксида алюминия Al_2O_3 осуществляли нагрев образцов в диапазоне 40…900 °С со скоростью нагрева 10 К/мин в воздушной среде с помощью термоанализатора NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0094-M.

Для получения дифрактограмм методом рентгенофазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр ARL Equinox 1000.

Для получения инфракрасных спектров применялся ИК-Фурье-спектрометр марки Jasco FT/IR 6700 в волновом диапазоне 500…4000 $см^{–1}$ с разрешением 4 $см^{–1}$.

Результаты

Анализ результатов ДСК-ТГ

Исходный образец характеризуется постепенной потерей массы практически во всем температурном диапазоне. Наиболее интенсивные процессы наблюдаются в нескольких температурных интервалах (рис. 1, *а*).

Смола после процесса электродеионизации представляет наибольший научный интерес. Его термограмма отличается сразу несколькими особенностями (рис. 1, *б*). Более раннее начало интенсивной деструкции.

Основной процесс разложения начинается несколько раньше, чем у исходной смолы. Это может свидетельствовать о том, что эксплуатация приводит к частичному изменению структуры полимерной матрицы. Причинами могут быть воздействие электрического поля, многократная миграция ионов, накопление ионов хрома, локальное изменение кислотности внутри зерен смолы.

При рассмотрении изменения формы ДСК-пика можно отметить, что в отличие от исходной смолы появляется выраженное разделение основного теплового эффекта. На кривой наблюдаются несколько последовательных максимумов в диапазоне примерно 510…590 °С. Это свидетельствует о том, что процесс термического разрушения становится многостадийным, вероятно вследствие того, что часть функциональных групп взаимодействует с соединениями хрома, появляются участки полимера с различной термической устойчивостью и изменяется распределение энергии связей внутри структуры смолы. Также отметим, что после завершения разложения остаточная масса немного выше, чем у исходного образца, что связано с накоплением соединений хрома, неорганических солей и продуктов взаимодействия функциональных групп с ионами металлов.

Проанализировав данные водонасыщенного образца смешанной ионообменной смолы, сделан вывод, что он занимает промежуточное положение (рис. 1, *в*). Его поведение отличается как от исходной смолы, так и от смолы после эксплуатации. Основной экзотермический эффект наблюдается примерно в тех же температурных пределах, однако его форма отличается. Пик становится более широким. Это свидетельствует о более равномерном протекании процессов разрушения. Можно предположить, что предварительное насыщение водой приводит к перераспределению внутренних напряжений полимерной сетки.

При сравнении трех образцов между собой можно наблюдать, что в исходной смоле наиболее однородная структура, относительно стабильная полимерная матрица и выделяется один выраженный основной этап разрушения. В образце смолы после проведения эксперимента наиболее сложная форма ДСК-кривой, происходит многостадийная деструкция, отмечаются признаки изменения структуры вследствие накопления ионов хрома и увеличения доли неорганического остатка.

В водонасыщенном образце происходит более плавное разрушение и прослеживается влияние связанной воды на кинетику термодеструкции. Результаты показывают не просто различия в термостойкости, а изменение механизма термического разложения смолы после эксплуатации.

Проведенный термический анализ показал, что процесс электродеионизации приводит к изменению характера термической деструкции смешанной ионообменной смолы. Если для исходного материала характерен преимущественно одностадийный процесс разрушения полимерной матрицы, то после эксплуатации наблюдается разделение основного теплового эффекта на несколько последовательных стадий, что свидетельствует о формировании участков с различной термической устойчивостью. Вероятной причиной является взаимодействие функциональных групп смолы с ионами хрома и изменение химического окружения активных центров, что приводит к перераспределению энергии химических связей в полимерной структуре.

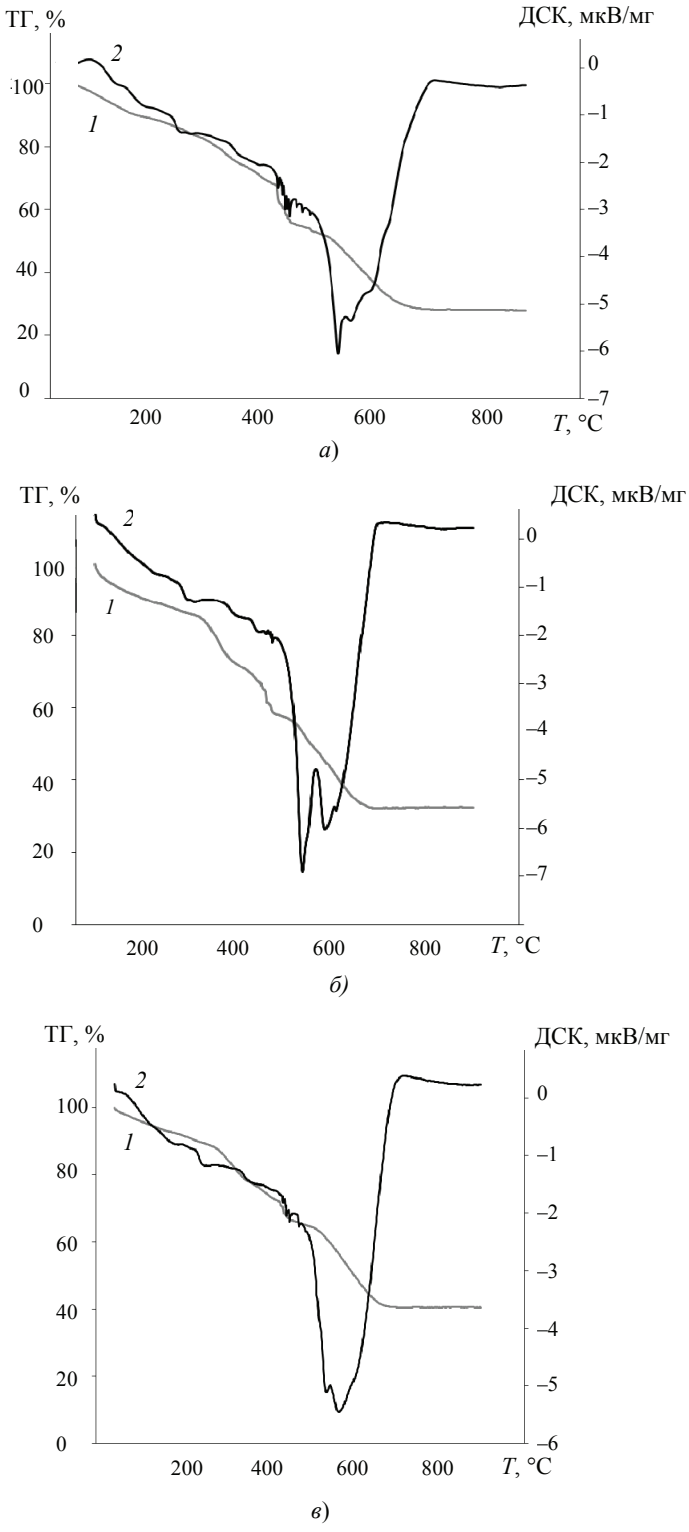

Рис. 1. ДСК-ТГ исходного (*а*), рабочего (*б*) и водонасыщенного (*в*) образцов:
1 – ТГ; *2* – ДСК

Рентгенофазовый анализ

Для исходной смолы на дифрактограмме отсутствуют узкие интенсивные пики, характерные для кристаллических веществ (рис. 2, график *1*). Наблюдается широкий максимум в области примерно $2\theta = 16…32°$ с максимумом около 26…27°. Это типичная картина для аморфного сополимера стирола с дивинилбензолом без кристаллических включений для пространственно-сшитой полимерной сетки, что полностью соответствует литературным данным для сильнокислотных и сильноосновных ионообменных смол.

Анализируя дифрактограммы для водонасыщенной смолы (см. рис. 2, график *2*), интересно, что максимум становится немного шире. Это означает, что предварительное насыщение водой вызывает не образование новых фаз, а изменение расстояний между макромолекулярными цепями. Иными словами, остаточная связанная вода влияет на степень упаковки полимерной сетки.

При рассмотрении смолы после электродеионизации, отметим, что общая форма дифрактограммы сохраняется (см. рис. 2, график *3*). Следовательно, можно утверждать, что полимерная матрица не разрушилась. Однако заметны некоторые отличия. Широкий максимум становится менее симметричным. Кроме того, в области 40…45° наблюдается более выраженное локальное повышение интенсивности. Это может свидетельствовать о появлении небольшого количества новых упорядоченных участков либо частиц неорганических соединений. Отсутствие выраженных острых пиков говорит о том, что соединения хрома находятся либо в аморфном состоянии, либо в очень малых количествах, либо равномерно распределены внутри смолы. Это хорошо согласуется с результатами ДСК.

В итоге можно говорить о том, что исходная смола имеет типичную аморфную структуру стирол-дивинилбензольной матрицы. Водонасыщенная смола демонстрирует промежуточный характер дифрактограммы, что указывает на влияние процессов гидратации на упаковку полимерной сетки. После электродеионизации общая аморфность сохраняется, однако изменяется распределение интенсивности широких максимумов, что свидетельствует о локальной перестройке структуры полимера вследствие взаимодействия функциональных групп с ионами хрома.

Наиболее важным результатом является смещение главного диффузного максимума, что видно из табл. 1.

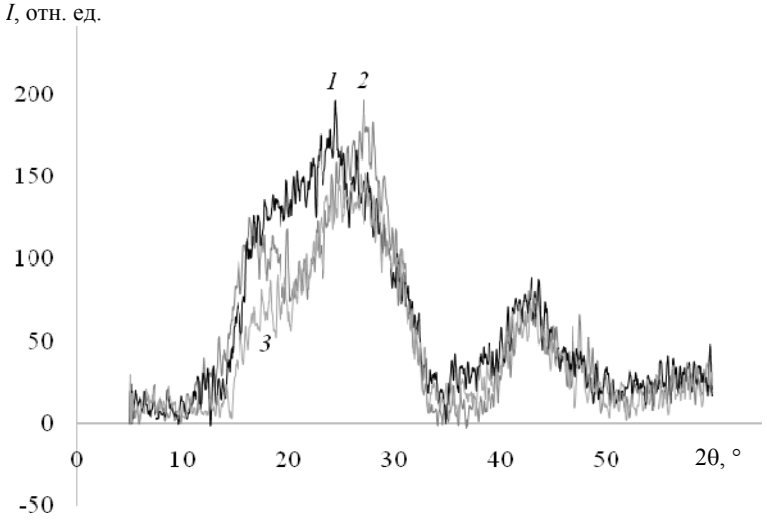

Рис. 2. Рентгенофазовый анализ:
1, *2*, *3* – соответственно исходный, водонасыщенный, рабочий образцы

Смещение широкого максимума в область больших углов свидетельствует об уменьшении среднего межцепного расстояния в полимерной матрице. Это означает, что после эксплуатации структура смолы становится более компактной.

Также отметим, что максимальная интенсивность уменьшается с 196,7 до 152,7. Снижение почти на 22 % говорит о том, что после электродеионизации уменьшается однородность аморфной структуры. Данные результаты согласуются с результатами ДСК, где также наблюдалось изменение характера термической деструкции.

После насыщения водой максимум остается около 27°, то есть структура полностью не возвращается к исходному состоянию. При этом интенсивность вновь становится высокой. Можно утверждать, что процесс гидратации вызывает обратимое перераспределение полимерных цепей, однако полностью восстановить первоначальную упаковку невозможно.

С точки зрения структуры для сополимера стирола с дивинилбензолом широкий максимум обусловлен аморфной упаковкой макромолекул. После эксплуатации ионообменной смешанной смолы кристаллические пики не появляются, полимер остается аморфным, изменяется положение аморфного гало и происходит перестройка локальной структуры. Таким образом, процесс электродеионизации приводит не к кристаллизации материала, а к изменению степени упорядоченности аморфной полимерной сетки.

Рассмотрим ширину аморфного максимума для исходного образца ионообменной смешанной смолы (табл. 1), которая составляет 14,15°, что является наибольшим значением среди исследованных образцов. Широкое аморфное гало свидетельствует о высокой степени структурной разупорядоченности полимерной матрицы, что характерно для свежих ионообменных смол на основе сополимера стирола и дивинилбензола. Макромолекулярные цепи имеют широкий диапазон межцепных расстояний и разнообразное локальное окружение функциональных групп. Для смолы после эксплуатации ширина аморфного максимума уменьшается до 10,79°, то есть примерно на 24 % по сравнению с исходным образцом. Можно предположить, что распределение межцепных расстояний становится более узким, а локальная структура полимерной матрицы – более однородной. Одновременно максимум смещается в область больших углов 2θ, что указывает на уменьшение среднего расстояния между структурными фрагментами полимера.

При этом отсутствие узких дифракционных максимумов показывает, что смола сохраняет аморфный характер и не подвергается кристаллизации. Для водонасыщенной смолы получено минимальное значение ширины аморфного гало – 8,72°. По сравнению с исходной смолой ширина уменьшается почти на 38 %, а по сравнению со смолой после эксплуатации – еще примерно на 19 %. Это свидетельствует о дальнейшем сужении распределения межцепных расстояний и более упорядоченной упаковке аморфной полимерной матрицы. Предварительное набухание смолы в воде способствует перераспределению макромолекулярных цепей.

Таблица 1

Положение главного аморфного максимума

Образец	Максимальная интенсивность, отн. ед.	Положение максимума 2θ, °	Ширина аморфного максимума на полувысоте 2θ, °
Исходный	196,67	24,44	14,15
Водонасыщенный	196,73	27,05	8,72
Рабочий	152,69	27,26	10,19

Количественный анализ дифрактограмм показал, что процесс электродеионизации и последующая гидратация оказывают существенное влияние на структуру смешанной ионообменной смолы. Для всех образцов сохраняется аморфный характер строения, однако наблюдается последовательное уменьшение ширины аморфного максимума.

Одновременно максимум аморфного гало смещается с 24,2° до 27,1°, что указывает на уменьшение среднего межцепного расстояния и уплотнение полимерной структуры. Полученные результаты свидетельствуют о том, что электродеионизация не вызывает образования новых кристаллических фаз, однако приводит к локальной структурной перестройке полимерной матрицы и изменению степени ее аморфной упорядоченности.

Полученные экспериментальные данные ДСК и РФА показывают закономерную связь. Рентгенофазовый анализ позволяет определить фазовый состав кристаллической матрицы. Дифференциальная сканирующая калориметрия показывает изменение механизма термического разрушения. Следовательно, изменение термической устойчивости обусловлено именно перестройкой структуры смолы.

ИК-спектроскопия

Все три спектра имеют одинаковый набор основных полос поглощения, характерных для смешанной ионообменной смолы на основе сополимера стирола и дивинилбензола (рис. 3). Это свидетельствует о том, что после процесса электродеионизации химическая природа полимерной матрицы сохраняется и полного разрушения функциональных групп не происходит. Вместе с тем наблюдаются изменения интенсивности и формы отдельных полос, отражающие изменение локального химического окружения функциональных групп, перераспределение связанной воды и структурную перестройку полимерной сетки. Во всех спектрах присутствует широкая полоса в области 3200…3500 см$^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп и молекул связанной воды. Стоит отметить, что у водонасыщенной смолы полоса наиболее интенсивная и широкая, у исходной смолы интенсивность меньше, а после эксплуатации форма полосы изменяется, однако широкое поглощение сохраняется, что говорит о различной степени гидратации функциональных групп.

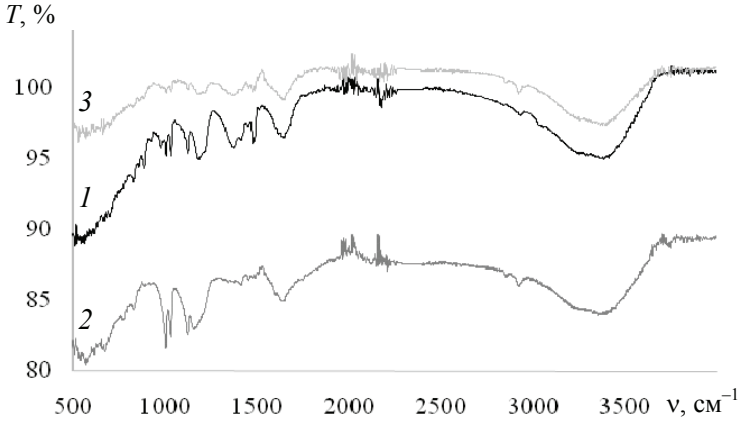

Рис. 3. ИК-спектры:
1 – исходный образец; *2* – водонасыщенный образец; *3* – рабочий образец

Также в спектрах наблюдаются слабые полосы валентных колебаний С–Н (область 3000…2800 $см^{-1}$). После эксплуатации заметных изменений практически нет, что свидетельствует о сохранении углеводородной основы полимера.

В области 1650…1550 $см^{-1}$ наблюдается выраженная полоса. Она обусловлена одновременно деформационными колебаниями воды и колебаниями ароматического кольца. После эксплуатации интенсивность слегка уменьшается. Это может свидетельствовать об изменении гидратации функциональных групп.

Область 1200…1000 $см^{-1}$ наиболее важная часть спектра. Именно здесь располагаются полосы S = O, SO_3^-, С–N четвертичных аммониевых групп. На всех трех спектрах хорошо заметны изменения формы полос. Наиболее выраженные изменения наблюдаются именно после электродеионизации, что является косвенным подтверждением взаимодействия функциональных групп с ионами хрома.

Можно предположить, что происходит изменение электронного окружения сульфо- и аммониевых групп. При этом сами функциональные группы сохраняются. Именно такое изменение наиболее вероятно вызывает структурную перестройку, которую мы уже наблюдали по данным РФА.

В области 900 $см^{-1}$ расположены колебания ароматического кольца стирола и дивинилбензола. Во всех образцах положение полос практически совпадает. Это говорит о сохранении полимерной матрицы. Следовательно, электродеионизация не разрушает основу сополимера.

В таблице 2 приведены основные полосы, имеющие физико-химическое значение для смешанной ионообменной смолы. Очень слабые пики ниже 700 $см^{-1}$ и артефакты в области 1900…2200 $см^{-1}$ (связанные с атмосферным CO_2 и особенностями работы Фурье-спектрометра) рассмотрены не были, поскольку для обсуждения структуры смолы они неинформативны.

Таблица 2

Основные полосы ИК-спектров

Назначение полосы	Образец, $см^{-1}$		
	исходный	водонасыщенный	рабочий
ν(О–Н), связанная вода	≈3360…3390 (широкая)	≈3370…3400 (широкая)	≈3320…3360 (широкая)
δ(Н–О–Н), связанная вода	1640	1639	1648
Ароматическое кольцо (С=С)	1373; 1476	1412	1375; 1474
$\nu_{as}(SO_3^-)$, сульфогруппы	1186	1160	1176
ν(С–N), четвертичные аммониевые группы	1124	1123	(перекрывается с полосой 1176)
$\nu(SO_3^-)$/С–О	1035	1033	1009
Колебания ароматического кольца	1008	1006	1009

В полосах гидроксильных групп во всех образцах наблюдается широкая интенсивная полоса 3200…3500 $см^{-1}$. После эксплуатации максимум становится шире и несколько смещается в область меньших волновых чисел. Это свидетельствует об усилении водородных связей и изменении состояния связанной воды. Полученный результат хорошо согласуется с данными ДСК.

Полоса воды (около 1640 $см^{-1}$) смещается с 1640 до 1648 $см^{-1}$ после эксплуатации. Такое смещение обычно связывают с изменением гидратационного окружения функциональных групп.

Наиболее интересные изменения наблюдаются в полосе, обусловленной сульфогруппами. Полоса 1186…1176 $см^{-1}$ смещается после электродеионизации примерно на 10 $см^{-1}$. Такое смещение говорит о том, что электронное окружение группы SO_3^- изменилось за счет взаимодействия функциональных групп с ионами хрома и изменения распределения противоионов.

Валентные колебания (SO_3^-)/C–O подверглись наиболее заметному изменению. Смещение с 1035 до 1009 $см^{-1}$ почти на 26 $см^{-1}$ является значительным. Оно свидетельствует о существенном изменении локальной структуры функциональных групп.

Полосы ароматического кольца практически сохраняют свое положение, что было уже отмечено по данным РФА: полимерная основа смолы сохраняется, а изменения затрагивают главным образом функциональные группы и их ближайшее окружение.

Заключение

Исследование смешанной ионообменной смолы на основе сополимера стирола с дивинилбензолом до и после процесса электродеионизации технологического раствора, содержащего ионы хрома (VI), позволило установить особенности изменения ее структуры и свойств под действием электрического поля и процессов ионного обмена.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все исследованные образцы сохраняют аморфный характер строения, при этом после эксплуатации наблюдается смещение аморфного максимума в область больших углов 2θ и уменьшение его ширины, что свидетельствует о локальном уплотнении полимерной сетки и повышении степени структурной упорядоченности без образования новых кристаллических фаз. Данные инфракрасной спектроскопии подтвердили сохранение химической природы стирол-дивинилбензольной матрицы и функциональных ионообменных групп. Вместе с тем выявлено смещение полос, соответствующих валентным колебаниям сульфогрупп ($–SO_3^-$), четвертичных аммониевых групп и связанной воды, что указывает на изменение их локального химического окружения вследствие взаимодействия с ионами хрома и перераспределения противоионов в процессе электродеионизации.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали изменение характера термических превращений смолы после эксплуатации. При этом существенного снижения термической устойчивости полимерной матрицы не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии ее разрушения. Выявленные различия обусловлены главным образом изменением содержания связанной воды и перестройкой локальной структуры функциональных групп.

Совокупность результатов трех независимых методов свидетельствует, что процесс электродеионизации при данных условиях эксплуатации не приводит к деградации полимерной основы смешанной ионообменной смолы. Основные изменения затрагивают локальную организацию функциональных групп и пространственную упаковку полимерной сетки, обусловленные взаимодействием

смолы с ионами хрома, изменением степени гидратации и перераспределением противоионов. Такие структурные преобразования сопровождаются уплотнением аморфной матрицы и изменением термического поведения материала при сохранении его общей химической и структурной целостности. Полученные результаты подтверждают возможность многократного использования исследуемой смешанной ионообменной смолы в процессах электродеионизационной очистки хромсодержащих технологических растворов и создают основу для дальнейшей оценки влияния эксплуатационных факторов на долговечность, сорбционные характеристики и эффективность регенерации ионообменных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта «*Теоретические и экспериментальные исследования электрокинетических и структурных характеристик полимерных мембран посредством применения искусственных нейронных сетей в процессах электромембранной очистки промышленных растворов, содержащих ионы металлов*» (*FEMU-2024-0011*). *Исследования проведены с применением оборудования ЦКП* «*Получение и применение полифункциональных наноматериалов*» *ТГТУ* (*Тамбов*).

Список литературы

1. Мамедова, Р. И. Влияние хрома (VI) на окружающую среду и здоровье: технологии очистки сточных вод / Р. И. Мамедова, А. С. Чантаева // Вестник науки. – 2024. – Т. 3, № 11(80). – С. 1301–1309.

2. Колесникова, И. В. Влияние шестивалентного хрома на живые организмы / И. В. Колесникова // Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов : сборник докладов III Международной молодежной научной конференции, Белгород, 10–11 ноября 2015 года. Том Часть 1. – Белгород, 2015. – С. 219–223.

3. Слесаренко, В. В. Анализ реагентных методов утилизации хромсодержащих отходов гальванического производства / В. В. Слесаренко, А. А. Юдаков // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2023. – № 4(90). – С. 43–57. doi: 10.17277/voprosy.2023.04.pp.043-057

4. Абоносимов, Д. О. Применение мембранных технологий в очистке сточных вод гальванопроизводств / Д. О. Абоносимов, С. И. Лазарев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 20, № 2. – С. 306–313.

5. Analyzing ion transport in Cr(VI) removal by electrodeionization: modeling and experiiental study / K. Castillo, F. Rodriguez, S. Lezama-Alvarez, E. Rivero // Separation and Purification Technology. – 2026. – Vol. 382, Part 1. – P. 135771. doi: 10.1016/j.seppur.2025.135771

6. Сравнительная оценка процессов электродиализа и электродеионизации / М. Р. Яковлева, О. К. Никулина, О. В. Колоскова, О. В. Дымар // Пищевая промышленность: наука и технологии. – 2023. – Т. 16, № 4(62). – С. 61–68.

7. Alvarado, L. Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications / L. Alvarado, A. Chen // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 132. – P. 583–597.

8. Голубенко, Д. В. Оценка эффективности ионитов для процесса электродеионизации / Д. В. Голубенко, Я. Кривчик, А. Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2015. – Т. 5, № 4. – С. 254. doi: 10.1134/S2218117215040057

9. Regeneration and modelling of a phosphorous removal and recovery hybrid ion exchange resin after long term operation with municipal wastewater / D. Pinelli,

S. Bovina, G. Rubertelli, A. Martinelli, S. Guida, A. Soares, D. Frascari // Chemosphere. – 2022. – Vol. 286, Part 1. – P. 131581. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131581

10. Current Trends in Development and Use of Polymeric Ion-Exchange Resins in Wastewater Treatment / N. Marin, M. Nita-Lazar, M. Popa, T. Galaon, L. Pascu // Materials. – 2024. –Vol. 17. – P. 5994. doi: 10.3390/ma17235994

11. Alvarado, L. Investigation of Current Routes in Electrodeionization System Resin Beds During Chromium Removal / L. Alvarado, I. Rodriguez-Torres, P. Balderas // Electrochimica Acta. – 2025. – Vol. 182. – P. 763–768. doi: 10.1016/j.electacta. 2015.09.124

12. Исследования вольт-амперных характеристик в процессе электродеионизационной очистки промышленных растворов от хромсодержащих веществ / О. С. Филимонова, И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, К. В. Брянкин // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2024. – № 2(92). – С. 53–63. doi: 10.17277/voprosy.2024.02.pp.053-063

13. Хорохорина, И. В. Эффективность технологической схемы очистки хромсодержащих промышленных растворов с применением электродеионизационных и электродиализных методов разделения / И. В. Хорохорина, О. С. Филимонова, С. И. Лазарев // Вестник Технологического университета. – 2026. – Т. 29, № 5. – С. 24–29. doi: 10.55421/3034-4689_2026_29_5_24

14. ГОСТ 20298–2022. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия : введен 2023-03-01. – Москва : Российский институт стандартизации, 2022. – 16 с. – URL : https://files.stroyinf.ru/Data/788/78832.pdf (дата обращения: 30.07.2026)

15. ГОСТ 20301–2022. Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия : введен 2023-03-01. – Москва : Российский институт стандартизации, 2022. – 20 с. – URL : https://files.stroyinf.ru/Data/788/78850.pdf (дата обращения: 30.07.2026)

Amorphous-Crystalline Changes in Ion-Exchange Resin after Electrodeionization Purification of Chromium-Containing Solutions

© I. V. Khorokhorina[1], O. S. Filimonova[2] ✉, S. I. Lazarev[2], T. P. Dyachkova[3], K. V. Bryankin[4], G. S. Baronin[2], P. N. Bernatsky[5]

[1] *Department of Nature Management and Environmental Protection;*
[2] *Department of Mechanics and Engineering Graphics, nauka2613@mail.ru;*
[3] *Department of Engineering and Technology for the Production of Nanoproducts;*
[4] *Department of Chemistry and Chemical Technology; TSTU, Tambov, Russian Federation;*
[5] *Department of Chemistry, Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation*

Keywords: differential scanning calorimetry; infrared spectroscopy; ion-exchange resin; electrodeionization process; X-ray phase analysis; thermogravimetry; chromium-containing process solution.

Abstract: The results of a comprehensive study on the structural changes of a mixed-bed ion-exchange resin based on a styrene-divinylbenzene copolymer following the electrodeionization purification of a process solution containing chromium (VI) ions are presented. Pristine, water-saturated, and working resin samples were investigated using infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, and X-ray phase analysis. It has been established that

electrodeionization does not cause degradation of the polymer matrix: the resin retains its amorphous structure and the chemical nature of its functional groups. However, localized structural rearrangements were observed: a shift of the amorphous peak in X-ray diffraction patterns toward higher 2θ angles, a narrowing of this peak, changes in the shapes of IR spectral bands corresponding to sulfo and ammonium groups, and a more complex thermal degradation process characterized by the appearance of multi-stage exothermic effects. These changes are attributed to the interaction of functional groups with chromium ions, the redistribution of counterions, and alterations in the resin's hydration. The results demonstrate the preservation of the material's integrity and confirm the feasibility of reusing the resin in electrodeionization processes for the purification of chromium-containing solutions.

References

1. Mamedova R.I., Chantayeva A.S. [The impact of chromium (VI) on the environment and health: wastewater treatment technologies], *Vestnik nauki* [Bulletin of science], 2024, vol. 3, no. 11(80), pp. 1301–1309. (In Russ., abstract in Eng.)

2. Kolesnikova I.V. *Ekologiya i ratsional'noye prirodopol'zovaniye agropromyshlennykh regionov: sbornik dokladov III Mezhdunarodnoy molodezhnoy nauchnoy konferentsii* [Ecology and rational nature management of agro-industrial regions: collection of reports of the III International Youth Scientific Conference], Belgorod, November 10-11, 2015, vol, Part 1, Belgorod, 2015, pp. 219-223. (In Russ., abstract in Eng.)

3. Slesarenko V.V., Yudakov A.A. [Analysis of reagent methods for recycling chromium-containing waste from galvanic production], *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo* [Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University], 2023, no. 4(90), pp. 43-57. doi: 10.17277/voprosy.2023.04.pp.043-057 (In Russ., abstract in Eng.)

4. Abonosimov D.O., Lazarev S.I. [Application of membrane technologies in the treatment of wastewater from galvanic production], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 2, pp. 306-313. (In Russ., abstract in Eng.)

5. Castillo K., Rodriguez F., Lezama-Alvarez S., Rivero E. Analyzing ion transport in Cr(VI) removal by electrodeionization: modeling and experishental study, *Separation and Purification Technology*, 2026, vol. 382, part 1, pp. 135771. doi: 10.1016/j.seppur.2025.135771

6. Yakovleva M.R., Nikulina O.K., Koloskova O.V., Dymar O.V. [Comparative assessment of electrodialysis and electrodeionization processes], *Pishchevaya promyshlennost': nauka i tekhnologii* [Food industry: science and technology], 2023, vol. 16, no. 4(62), pp. 61-68. (In Russ., abstract in Eng.)

7. Alvarado L., Chen A. Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications, *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 132, pp. 583-597.

8. Golubenko D.V., Krivchik Ya., Yaroslavtsev A.B. [Evaluation of the efficiency of ion exchangers for the electrodeionization process], *Membrany i membrannyye tekhnologii* [Membranes and membrane technologies], 2015, vol. 5, no. 4, pp. 254. doi: 10.1134/S2218117215040057 (In Russ., abstract in Eng.)

9. Pinelli D., Bovina S., Rubertelli G., Martinelli A., Guida S., Soares A., Frascari D. Regeneration and modelling of a phosphorous removal and recovery hybrid ion exchange resin after long term operation with municipal wastewater, *Chemosphere*, 2022, vol. 286, part 1, pp. 131581. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131581

10. Marin N., Nita-Lazar M., Popa M., Galaon T., Pascu L. Current Trends in Development and Use of Polymeric Ion-Exchange Resins in Wastewater Treatment, *Materials*, 2024, vol. 17, pp. 5994. doi: 10.3390/ma17235994

11. Alvarado L., Rodriguez-Torres I., Balderas P. Investigation of Current Routes in Electrodeionization System Resin Beds During Chromium Removal, *Electrochimica Acta*, 2025, vol. 182, pp. 763-768. doi: 10.1016/j.electacta.2015.09.124

12. Filimonova O.S., Khorokhorina I.V., Lazarev S.I., Bryankin K.V. [Studies of current-voltage characteristics during electrodeionization purification of industrial solutions from chromium-containing substances], *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo* [Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University], 2024, no. 2(92), pp. 53-63. doi: 10.17277/voprosy.2024.02.pp.053-063 (In Russ., abstract in Eng.)

13. Khorokhorina I.V., Filimonova O.S., Lazarev S.I. [Efficiency of the process flow chart for cleaning chromium-containing industrial solutions using electrodeionization and electrodialysis separation methods], *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2026, vol. 29, no. 5, pp. 24-29. doi: 10.55421/3034-4689_2026_29_5_24 (In Russ., abstract in Eng.)

14. GOST 20298-2022. *Smoly ionoobmennyye. Kationity. Tekhnicheskiye usloviya* [Ion-exchange resins. Cation exchangers. Specifications], Moscow: Rossiyskiy institut standartizatsii, 2022, 16 p., available at: https://files.stroyinf.ru/Data/788/78832.pdf (accessed 30 July 2026).

15. GOST 20301-2022. *Smoly ionoobmennyye. Anionity. Tekhnicheskiye usloviya* [Ion-exchange resins. Anion exchangers. Specifications], Moscow: Rossiyskiy institut standartizatsii, 2022, 20 p., available at: https://files.stroyinf.ru/Data/788/78850.pdf (accessed 30 July 2026).

Amorphe-kristalline Veränderungen in Ionenaustauschharz nach der Elektrodeionisationsreinigung chromhaltiger Lösungen

Zusammenfassung: Es sind die Ergebnisse der umfassenden Studie zu Strukturveränderungen des gemischten Ionenaustauscherharzes auf Basis des Styrol-Divinylbenzol-Copolymers nach elektrochemischer Reinigung der Chrom(VI)-Ionen enthaltenden Prozesslösung vorgestellt. Mittels Infrarotspektroskopie, dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), Thermogravimetrie (TGA) und Röntgenbeugungsanalyse (XRD) sind die Ausgangsproben, die wassergesättigten Proben und die Proben im Arbeitseinsatz untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die Elektrolyse nicht zu einem Abbau der Polymermatrix führt: das Harz behält seine amorphe Struktur und die chemische Natur seiner funktionellen Gruppen. Allerdings waren lokale Strukturveränderungen beobachtet: die Verschiebung des amorphen Maximums im Röntgenbeugungsmuster zu größeren 2θ-Winkeln, die Verringerung seiner Breite, die Veränderung der Form der IR-Spektralbanden, die Sulfo- und Ammoniumgruppen zugeordnet sind, sowie die Komplexität des thermischen Abbaus mit dem Auftreten mehrstufiger exothermer Effekte. Die beobachteten Veränderungen beruhen auf der Wechselwirkung funktioneller Gruppen mit Chromionen, der Umverteilung von Gegenionen und Veränderungen der Harzhydratation. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Integrität des Materials erhalten bleibt und rechtfertigen die Möglichkeit der wiederholten Verwendung des Harzes in elektrochemischen Reinigungsverfahren für chromhaltige Lösungen.

Changements cristallins amorphes dans la résine échangeuse d'ions après la purification par électrodéionisation des solutions contenant du chrome

Résumé: Sont présentés les résultats d'une étude approfondie des modifications structurelles de résine d'ionétique mixte à la base de copolymère de styrol et de divinylbenzène après la purification d'électrodéionisation d'une solution technologique contenant des ions de chrome (VI). Sont étudiés des échantillons de résine initiale, saturée d'eau et en condition de travail par des méthodes de spectroscopie infrarouge, calorimétrie à balayage différentiel, thermogravimétrie et l'analyse de phase à rayons X. Est établi que l'électrodéionisation ne conduit pas à la destruction de la matrice polymère: la résine conserve la structure amorphe et la nature chimique des groupes fonctionnels. Cependant, des réarrangements structurels locaux sont identifiés: déplacement du maximum amorphe sur les diffractogrammes de rayons x dans la zone des grands angles 2θ, rétrécissement de la largeur, changement de la forme des bandes des spectres IR correspondant aux groupes sulfo et ammonium, ainsi que la complication de la thermodestruction avec l'apparition d'effets exothermiques en plusieurs étapes. Les modifications observées sont dues à l'interaction des groupes fonctionnels avec les ions de chrome, à la redistribution des contre-ions et à l'altération de l'hydratation du résine. Ces résultats attestent de la préservation de l'intégrité du matériau et justifient la possibilité d'une utilisation multiple de la résine dans les procédés de purification par déionisation électrique des solutions contenant du chrome.

Авторы: ***Хорохорина Ирина Владимировна*** – доктор технических наук, доцент, доцент кафедры «Природопользование и защита окружающей среды»; ***Филимонова Ольга Сергеевна*** – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика»; ***Лазарев Сергей Иванович*** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Механика и инженерная графика»; ***Дьячкова Татьяна Петровна*** – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; ***Брянкин Константин Вячеславович*** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химия и химические технологии»; ***Баронин Геннадий Сергеевич*** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Механика и инженерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Российская Федерация; ***Бернацкий Павел Николаевич*** – доктор химических наук, доцент, доцент кафедры химии, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», Тамбов, Российская Федерация.