

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ІМ В. І. ВЕРНАДСЬКОГО**

КОЛОМІЄЦЬ ЄВГЕН ОЛЕКСАНДРОВИЧ



УДК 544.77.023.5+544.726

**МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ
АНІОНООБМІННИХ ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ, ЯКІ
МІСТЯТЬ ГІДРАТОВАНІ ОКСИДИ БАГАТОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Науковий керівник

Член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Беляков Володимир Михайлович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Тарасенко Юрій Олександрович,
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України, завідувач лабораторії
електрохімії наноматеріалів.

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Мельник Людмила Олексіївна,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А. В. Думанського НАН України,
старший науковий співробітник.

Захист відбудеться 7 листопада 2019 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, пр. Палладіна 32/34 (конференц-зал).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, пр. Палладіна 32/34.

Автореферат розісланий «3» ЖОВТНЯ 2019

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради, к.х.н.



Г. Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Забруднення навколишнього середовища відходами техногенного походження обумовлює підвищений вміст токсичних компонентів у джерелах водопостачання. У зв'язку з цим актуальними є проблеми видалення токсичних компонентів з рідких промислових відходів, а також очищення води, призначеної для побутових потреб. Для вирішення вказаних задач традиційно використовуються сорбційні методи, які, на відміну від мембранних, забезпечують вибіркоче вилучення того або іншого компонента при мінімальному порушенні природного сольового складу води. Ці методи можуть бути застосовані за відсутності умов, які є необхідними для реалізації мембранного розділення. Сорбенти повинні відповідати певним критеріям, до яких відносяться механічна міцність, великий розмір гранул, значна ємність (принаймні 1 ммоль см^{-3}), селективність, висока швидкість сорбції, можливість функціонування у широкому інтервалі рН. З економічної точки зору необхідними вимогами є можливість багаторазового використання сорбентів і, звичайно, їх низька собівартість. До матеріалів, які частково відповідають вказаним критеріям, відносяться іонообмінні смоли, широкий асортимент яких представлено на ринку. Для підвищення обмінної ємності та покращення селективності смоли модифікують частинками неорганічних іонітів, зокрема гідрофосфатами та гідратованими оксидами багатовалентних металів. Такі композиційні матеріали можна використовувати при підвищених температурах, вони значно легше регенеруються у порівнянні з іонообмінними смолами. Перевагою полімер-неорганічних композитів є також стійкість до забруднень органічними речовинами.

Найбільш вивченими є композиційні катіонообмінні матеріали, здебільшого мембрани на основі протонпровідних полімерів, що зумовлено, передусім, можливістю використання композитів в якості твердих електролітів для альтернативної енергетики. Досліджено також сорбцію ряду токсичних катіонів на дисперсних полімер-неорганічних композитах. Водночас відомості щодо аніонообмінних матеріалів є вкрай обмеженими та суперечливими, хоча злободенною є проблема вилучення з водних розчинів токсичних аніонів, наприклад, хромвмісних та арсенвмісних. Джерелами сполук арсену є шахтні води, викиди теплових електростанцій та металургійних підприємств, а Cr(VI) – хімічна та гальванічна промисловість (наразі хромування використовується для виробів, призначених для непобутових потреб).

При вилученні іонів з розчинів навіть однакового складу, відомі полімер-неорганічні матеріали виявляють низьку відтворюваність сорбційних властивостей: неорганічний модифікатор може як позитивним, так і негативним чином впливати на перенос іонів у полімерній основі та на її сорбційну спроможність. На наш погляд, це пов'язано зі станом неорганічної складової у порах іонообмінних полімерів, адже їх пориста структура включає мікро-, мезо- та макропори. Відповідно, інкорпоровані неорганічні наночастинки можуть знаходитися у вигляді неагрегованих частинок, їх агрегатів та агломератів. Більш того, практичне використання композитів обмежено механічною нестійкістю неорганічної складової у полімері, що обумовлює мутність води після іонообмінної обробки.

Таким чином, необхідним є створення полімер-неорганічних аніонообмінних композитів певного складу та морфології, а також виявлення впливу тих або інших

інкорпорованих частинок на сорбційні властивості композиційних матеріалів. Іонний обмін із використанням таких матеріалів слід розглядати як один зі шляхів вирішення проблеми видалення небажаних компонентів з водних розчинів природного, техногенного та біогенного походження. В якості модифікаторів аніонообмінних полімерів доцільно розглядати гідратовані оксиди багатовалентних металів. Такі матеріали, на відміну від інших неорганічних іонітів, виявляють спроможність сорбувати аніони навіть без додаткової функціоналізації поверхні, що суттєво спрощує синтез композитів і, як передбачається, сприятиме відтворюваності їх сорбційних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу присвячено розробці новітніх сорбційних матеріалів та вивченню їх функціональних властивостей. Дослідження виконано в рамках науково-дослідних робіт: «Створення ефективних наноструктурованих гібридних сорбційних і мембранних речовин з покращеними функціональними властивостями на основі органічних полімерів та оксидів багатовалентних металів (Ti, Zr, Mn, Fe)» (№ державної реєстрації 0110U000615, 2012-2013 рр.), «Структурна самоорганізація сполук металів IV групи в пористій полімерній матриці та її вплив на фізико-хімічні властивості гібридних речовин» (№ державної реєстрації 0114U000399, 2013-2017 рр.), «Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження» (№ державної реєстрації 0118U003903, 2018-2019 рр.), а також конкурсної тематики «Гібридні органо-неорганічні та неорганічні наноконпозиційні матеріали для мембранних процесів розділення» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» (№ державної реєстрації 0111U003270, 2012-2014 рр.).

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є встановлення впливу морфологічних особливостей наночастинок гідратованих оксидів багатовалентних металів на сорбційні властивості композитів на основі аніонообмінної смоли.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **задачі**:

- виробити теоретичний підхід до осадження неорганічної складової в іонообмінних полімерах і на його підставі розробити методики синтезу композитів, які передбачають осадження модифікатору у вигляді тільки неагрегованих наночастинок або їх агрегатів;
- експериментально верифікувати запропонований теоретичний підхід шляхом дослідження морфології інкорпорованих частинок;
- встановити вплив модифікатору на пористу структуру полімерної основи;
- виявити вплив інкорпорованих частинок на перенос протиіонів у композитах під дією градієнту концентрації та електричного поля;
- встановити закономірності сорбції іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}) та HCrO_4^- у статичному режимі композитами, які містять агреговані або неагреговані частинки модифікатору, провести порівняльні дослідження сорбційних властивостей композитів та їх окремих складових;
- визначити оптимальні морфологічні особливості неорганічних частинок для забезпечення відтворюваності складу композитів та їх сорбційних властивостей;
- дослідити сорбцію іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}), HCrO_4^- , а також Cl^- у динамічному режимі, зокрема при електромембранному розділенні, встановити можливість багаторазового використання іонітів для водоочищення .

Об'єкти дослідження: закономірності осадження неорганічного іоніту в аніонообмінних полімерах, склад та пориста структура полімер-неорганічних композитів, закономірності сорбції аніонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}), HCrO_4^- у статичному та динамічному режимах, перенос протиіонів у композиційних матеріалах.

Предмети дослідження: гелева аніонообмінна смола, гідратовані оксиди цирконію (ГЦ), феруму (ГФ), стануму (ГС), титану (ГТ), композити, які включають ці складові.

Методи дослідження: застосовано методи низькотемпературної адсорбції азоту (вивчення пористої структури повітряно-сухих іонітів), еталонної контактної порометрії (дослідження пористої структури набряклих іонітів), малокутового розсіювання рентгенівських променів (структура полімеру та композитів на нанорівні), скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії (стан інкорпорованих неорганічних частинок), рентгенофазового аналізу (дослідження структури неорганічних іонітів), гравіметричного аналізу (визначення вмісту неорганічної складової у полімерах), термогравіметричного аналізу (визначення кількості води, адсорбованої полімером), ЯМР ^{23}Na спектроскопії (визначення неоднорідностей повітряно-сухої іонообмінної смоли при реорганізації полімеру), ІЧ спектроскопії (ідентифікація складових інкорпорованих неорганічних частинок), імпедансної спектроскопії (електропровідність іонітів). Для вивчення складу розчинів використовували методи атомно-абсорбційного, спектрофотометричного та турбидиметричного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що:

- вперше розроблено та експериментально підтверджено теоретичний підхід, який дозволяє спрямовано регулювати морфологічні особливості частинок неорганічних іонітів у композитах. Основою такого підходу є рівняння Оствальда-Фрейндліха, адаптоване до формування гідратованих оксидів багатовалентних металів в аніонообмінних полімерах. Модифіковане рівняння враховує розчинність неорганічної складової, обмінну ємність полімеру, концентрацію та кількість реагентів тощо. Знайдено, що найбільш розчинні ГФ та ГТ утворюють агрегати наночастинок, що розташовані у гідрофобних порах, а найменш розчинні ГЦ та ГС – неагреговані наночастинок, які стабілізовані стінками гідрофільних пор іонообмінного полімеру;

- виявлено, що при одночасному осадженні двох гідратованих оксидів формуються двофазні утворення: частинки менш розчинного оксиду знаходяться всередині частинок більш розчинного. При осадженні з органічного розчинника відбувається реорганізація пористої структури полімерної основи, при цьому у гідрофобних порах утворюються дендритні агрегати, які складаються з наночастинок;

- запропоновано основні напрямки покращення сорбційних властивостей композитів: регулювання пористої структури полімерної складової шляхом інкорпорування тих або інших типів частинок, а також збільшення вмісту неорганічного модифікатора (за рахунок формування агрегатів наночастинок);

- вперше встановлено, що неагреговані наночастинок блокують гідрофільні пори полімеру. Результатом цього є зменшення об'єму мікропор. Це призводить до збільшення швидкості переносу протиіонів: коефіцієнт дифузії іонів Cl^- зростає більш ніж у 2 рази в порівнянні з немодифікованим полімерним іонітом;

– вперше доведено, що у композитах, які містять дендритні агрегати наночастинок, перенос іонів реалізується не тільки у гідрофільних, але й у гідрофобних порах. Наслідком цього є підвищена електропровідність композитів. Оскільки частинки неорганічних іонітів є осмотично активними за рахунок функціональних груп, дендрити стискають гідрофільні пори. Таким чином утворюються додаткові центри селективної сорбції аніонів. Підтвердженням формування сорбційних центрів у полімері є відповідність ізотерм сорбції моделі Дубініна-Радускевича.

– виявлено, що іоніти, які містять глобулярні агрегати у гідрофобних порах, в інтервалі рН 2-10 демонструють зростання коефіцієнту розподілу токсичних аніонів на порядок у порівнянні з вихідною аніонообмінною смолою. Для модифікованих смол ці величини досягають 5000 (сорбція арсенвмісних іонів) та 30000 (сорбція HCrO_4^-). Це пояснюється з позиції кислотно-основних властивостей неорганічної складової, інкорпорованої до сильноосновного полімеру.

Практичне значення одержаних результатів:

Розроблено метод синтезу композиційних аніонітів для вилучення з водних розчинів токсичних іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}) та HCrO_4^- . Запропонований спосіб передбачає спрямоване формування неагрегованих або агрегованих наночастинок гідратованих оксидів багатовалентних металів в аніонообмінних полімерах.

Показано, що відтворюваність сорбційних властивостей та сталість складу композитів забезпечується формуванням неорганічних частинок у неагрегованому стані або у вигляді дендритних агрегатів. Метод може бути адаптований і для осадження інших модифікаторів у полімерах різного функціонального призначення (катіонообмінних смолах, протонпровідних мембранах для паливних елементів, матеріалах для баромембранного розділення тощо).

Перевагою одержаних композитів перед відомими є комплекс властивостей: підвищена сорбційна ємність по відношенню до токсичних іонів у поєднанні з високою швидкістю сорбції, механічна міцність та гідролітична стабільність, а також полегшена регенерація, що забезпечує можливість багаторазового використання іонітів.

Показано, що при очищенні арсен- та хромвмісних розчинів, остаточна концентрація цих токсичних компонентів не перевищує ГДК. Запропоновано використання композиційних іонітів і для виготовлення білкового концентрату з молочної сироватки на стадії переробки нанофільтраційного пермеату. Отримані композиційні іоніти можуть використовуватися для водоочищення і водопідготовки, для переробки харчової сировини та відходів виробництв харчової промисловості, для виробництва гетерогенних іонообмінних мембран тощо.

Особистий внесок здобувача полягав в аналізі літературних джерел, одержанні основних експериментальних даних та їх інтерпретації, а також в участі у написанні статей та тез. Постановка задач досліджень, обговорення та узагальнення експериментальних даних здійснювалися спільно зі членом-кореспондентом НАН України В. М. Беляковим, д. х. н., ст. н. с. Ю. С. Дзязько та к. х. н. Т. В. Мальцевою, окремі експерименти проведено за участю к. х. н. С. Л. Василюка та к. х. н. К. О. Куделко (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України). Ознайомлення з методикою фотометричного визначення арсену було здійснено за сприяння співробітників групи д. т. н., проф. Т. Є. Мітченко

(Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”). Дослідження із застосуванням порометричних методів були проведені за сприяння М. М. Циби (Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України), д. х. н., ст. н. с. Ю. М. Вольфовича та к. т. н., ст. н. с. В. Є. Сосенкіна (Інституті фізичної хімії та електрохімії ім. О. Н. Фрумкіна РАН, Москва). Роботи із використанням методу малокутового розсіювання рентгенівських променів проведено за сприяння к. х. н. ст. н. с. Ю. П. Гомзи та к. х. н. С. Д. Несіна (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України); ЯМР спектроскопії – к. х. н. ст. н. с. В. В. Трачевського (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України), електронної мікроскопії – к. б. н. С. М. Щербакова (Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного НАН України), ІЧ спектроскопії та термогравиметрії – к. х. н., ст. н. с. О. Г. Дзязько (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) та к. х. н., ст. н. с. Л. І. Желєзної (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України).

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідалися на IV та V Міжнародних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2012 та 2014 відповідно), XI Всесвітньому конгресі з фільтрації (Грац, Австрія, 2012), II Міжнародній конференції “Прикладна фізико-неорганічна хімія” (Севастополь, 2013), XIII Міжнародній конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (Дніпропетровськ, 2015), Науковій конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 2016), III Українсько-польській конференції "Membrane and Sorption Processes and Technologies" (Київ, 2017), Міжнародній конференції “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017, Львів, 2017), II Студентському сателітному регіональному симпозиумі Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) “Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії” (Київ, 2017), VIII Українському з’їзді з електрохімії (Львів, 2018), X Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів “Вода в харчовій промисловості” (Одеса, 2019).

Структура та об’єм дисертації. Дисертація, яку викладено на 187 сторінках, включає вступ, п’ять розділів, висновки, список цитованих джерел (146 найменувань) та три додатки. Об’єм основної частини, яка містить 62 рисунки та 8 таблиць, становить 135 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність досліджень, сформульовано мету та основні задачі роботи, перелічено об’єкти та предмети досліджень, визначено наукову новизну та практичну значимість роботи, надано інформацію щодо особистого внеску здобувача та апробації результатів дисертації, вказано її структуру, об’єм та кількість публікацій.

У першому розділі розглянуто структуру сухих та гідратованих полімерних іонобмінних матеріалів. Для набряклих іонообмінних полімерів притаманна пориста структура, яка включає нанорозмірні гідрофільні пори та більш великі гідрофобні порожнини. Підкреслено, що це спричинює осадження як неагрегованих, так і агрегованих наночастинок модифікатору. Таке різноманіття обумовлює невідтворюваність функціональних властивостей (у літературі здебільшого

розглядається електропровідність), що зумовлює суперечливість наявних літературних даних. Розглянуто відомі сорбенти для вилучення токсичних аніонів з водних розчинів, зокрема із застосуванням електромембранного методу, наведені відомості про застосування іонного обміну для переробки вторинної харчової сировини.

У другому розділі перелічено матеріали та обладнання, які використовувалися для досліджень, наведено методики модифікування полімерів. Більшість досліджень проведено з використанням гелевої сильноосновної смоли Dowex SBR-P (Dow Chemical). Основні стадії модифікування включають імпрегнування смоли водним розчином солі та осадження частинок в об'ємі полімерів. В якості розчинника застосовували також водно-гліцеринову суміш. При імпрегнуванні іоніт сорбував аніони за іонообмінним механізмом, одночасно полімер насичувався необмінно сорбованим електролітом (катионами та аніонами в еквівалентних кількостях). Для запобігання утворення великих частинок, перед осадженням необмінно сорбований електроліт частково видаляли – здебільшого з гідрофобних пор. У випадку ГФ, ГЦ та ГТ вміст модифікатора становить до 10 %, адже розчини хлоридів Fe, Zr та Ti містять лише катіонні форми гідросокомплексів, які можуть знаходитися в аніоніті тільки у вигляді необмінно сорбованого електроліту. У випадку ГС досягається найбільший вміст модифікатора (до 60 %), оскільки розчин SnCl₄ містить аніонні комплекси. У розділі також наведено методики дослідження іонітів, наведено інформацію щодо вивчення сорбції аніонів у статичному та динамічному режимах.

Третій розділ присвячено розробці та верифікації методу спрямованого регулювання розміру інкорпорованих частинок у пористих полімерних основах.

Розглянемо осадження гідратованого оксиду багатовалентного металу в аніонообмінній смолі, для спрощення запишемо його склад як Cat(OH)_z. Смолу імпрегнувано розчином солі металу, осадження проводиться розчином NH₄OH. Енергетично вигідним є укрупнення частинок за рахунок розчинення дрібних і переосадження їх на більших. Це призводить до зниження енергії Гіббса за рахунок зменшення площі поверхні частинок. Вплив розміру частинок на їх розчинність відображає рівняння Оствальда-Фрейндліха:

$$\ln \frac{\bar{C}_{Cat(OH)_z}}{C_{Cat(OH)_z,\infty}} = - \frac{\beta V_m \sigma \cos \varphi}{RT r} \quad (1)$$

Тут $\bar{C}_{Cat(OH)_z}$ – концентрація розчиненого оксиду в фазі іоніту, $C_{Cat(OH)_z,\infty}$ – концентрація насиченого розчину, β – фактор форми частинок, V_m – молярний об'єм Cat(OH)_z, σ – поверхневий натяг розчинника, R – універсальна газова стала, T – температура, r – радіус частинок, φ – кут змочування (для гідрофільних сполук $\cos \varphi = 1$), символ “–” відповідає фазі іоніту, а “∞” – насиченому розчину.

Отже, $\bar{C}_{Cat(OH)_z} = [Cat^{z+}] = \frac{DP}{[OH^-]^z}$, $C_{Cat(OH)_z,\infty} = [Cat_{\infty}^{z+}]$ (тут DP – добуток розчинності).

Ступень дисоціації NH₄OH (α) може бути визначений у відповідності до закону розведення Оствальда:

$$\alpha = K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{-0.5} \quad (2)$$

де K_{NH_4OH} – константа дисоціації NH_4OH . У розчині осаджувача забезпечується певна концентрація іонів OH^- :

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \alpha C_{NH_4OH} \quad (3)$$

З урахуванням формули (2), вираз (3) можна записати як $\alpha = K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5}$. Іони OH^- частково витрачаються на осадження сполуки $Cat(OH)_z$, ці витрати становлять $z_{Cat} \bar{C}_{Cat}$. Частина осаджувача витрачається на регенерацію аніонообмінних груп: у випадку, коли для імпрегнування використовували хлориди металів, відбувається обмін $Cl^- \rightarrow OH^-$. У першому наближенні можна передбачити, що об'єм необмінно сорбованого електроліту (гідроксокомплексів металу) відповідає об'єму іоніту (V_i), обмінна ємність якого становить \bar{A} . Концентрація іонів OH^- становитиме:

$$[OH^-] = \left(K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5} - \frac{V_i (z_{Cat} \bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{NH_4OH}} \right)^z, \quad (4)$$

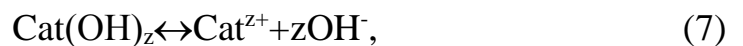
де V_{NH_4OH} – об'єм розчину осаджувача. Таким чином:

$$C_{Cat(OH)_z} = \frac{ДР}{\left(K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5} - \frac{V_i (z_{Cat} \bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{NH_4OH}} \right)^{z_{Cat}}} \quad (5)$$

Підставляючи цей вираз до рівняння Оствальда-Фрейндрліха, отримуємо:

$$r = - \frac{\beta v_m \sigma \cos \varphi}{RT \left[\ln ДР - \ln [Cat_{\infty}^{z+}] - z_{Cat} \ln \left(K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5} - \frac{V_i (z_{Cat} \bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{NH_4OH}} \right) \right]} \quad (6)$$

Одним з висновків рівняння (6) є те, що менш розчинний оксид утворює менші частинки. Згідно літератури, $\ln ДР \gg \ln [Cat_{\infty}^{z+}]$. Аналіз даних щодо розчинності гідроксидів за схемою:



дозволяють представити ряд розчинності у вигляді (у дужках вказана величина $\ln ДР$): $Zr(OH)_4$ (142) > $Sn(OH)_4$ (132) > $Ti(OH)_4$ (115) > $Fe(OH)_3$ (91). Зважаючи на невизначеність складу гідратованих оксидів та на різноманіття форм гідрокомплексів у розчинах, точний розрахунок розміру частинок є неможливим. Проте розмір частинок в аніонообмінному полімері знаходиться у відповідності з цим рядом (рис. 1): найменші частинки утворюються при осадженні ГЦ (неагреговані, переважають частинки розміром 2 нм), а найбільші – у випадку ГФ (агрегати, до 50 нм). При одночасному осадженні двох оксидів утворюються агрегати: менш розчинні частинки ГЦ інкорпоровані до більш розчинних частинок ГФ. Існування двох окремих неорганічних сполук підтверджено даними ІЧ спектроскопії.

У відповідності з рівнянням (6), зниження концентрації солі металу призводить до зменшення розміру частинок: при осадженні з найменш концентрованого розчину утворюються неагреговані нанорозмірні частинки, а з найбільш концентрованого – агрегати (рис. 2). Неагреговані наночастинки блокують

гідрофільні пори полімеру ($\log r=0.3$ та 1.2 нм), при цьому їх об'єм зменшується, а розмір залишається без змін (рис. 3)¹. Більші пори відносяться до гідрофобних.

Методами ТЕМ, малокутового розсіювання рентгенівських променів, ЯМР спектроскопії та еталонної порометрії встановлено, що при контакті аніоніту з рідиною, що містить органічний розчинник (водно-гліцериновою сумішшю) відбувається реорганізація пористої структури полімеру, вочевидь, внаслідок адсорбції органічного розчинника на гідрофобних ділянках полімеру. Іншою причиною може бути більш низька діелектрична проникність гліцерину у порівнянні з водою. Внаслідок цього збільшується електростатичне відштовхування функціональних груп, які формують гідрофільні пори полімеру.

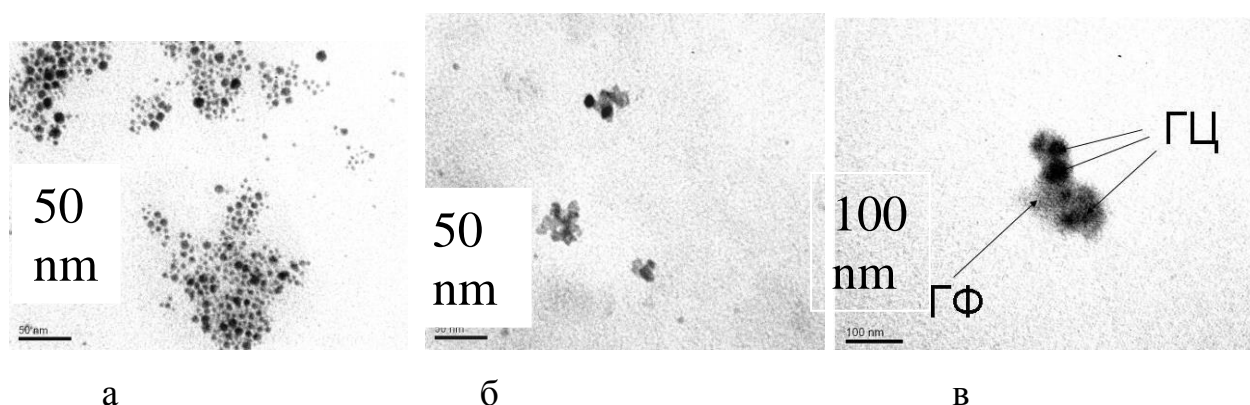


Рисунок 1 – ГЦ (а), ГФ (б), ГЦ і ГФ (в) в аніонообмінному полімері, осаджені з 0.1 М розчину солей 1 М розчином NH_4OH .

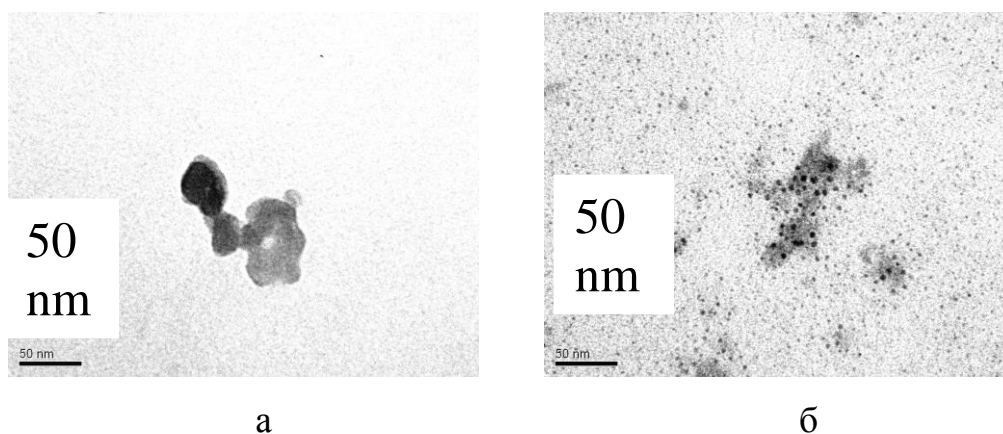


Рисунок 2 – Частилки ГЦ, осаджені з 0.01 (а) та 1 М (б) розчинів ZrOCl_2 .

Трансформація пористої структури виявляється у збільшенні мікропористості та зменшенні розміру гідрофільних мезопор ($\log r=0.1$ та 0.5 нм). Розмір гідрофобних мезопор зменшується з $\log r=1.7$ до $\log r=0.7$ нм. При осадженні з розчинника, який містить органічну складову, у гідрофобних порах утворюються дендритні агрегати, які складаються з наночастинок (рис. 4). Наночастинок є осмотичними центрами, що обумовлюють додатковий тиск набухання, який спричинює стискання гідрофільних пор. Менший розмір гідрофобних пор у

¹ Попередня термообробка перед порометричними вимірюваннями проводилася при температурі 70°C . Цього недостатньо для дегідратації неорганічної складової, отже порометричні дані характеризують лише полімерну складову.

порівнянні з немодифікованим іонітом обумовлений, вірогідно, їх заповненням неорганічною складовою.

Отримано також композити, які містять одночасно неагреговані наночастинки ГЦ, їх агрегати розміром ≈ 100 нм та великі масивні частинки мікронних розмірів. В літературі міститься інформація стосовно іонітів саме такого типу. Слід зазначити, що сорбційні властивості таких іонітів погано відтворюються, більш того, такі частинки вимиваються з гідрофобних пор полімеру (див. огляд розділу 5). Зважаючи на це, сорбційні властивості цих зразків вивчали тільки для порівняння з матеріалами, які містять первісні наночастинки та агрегати вказаних вище типів.

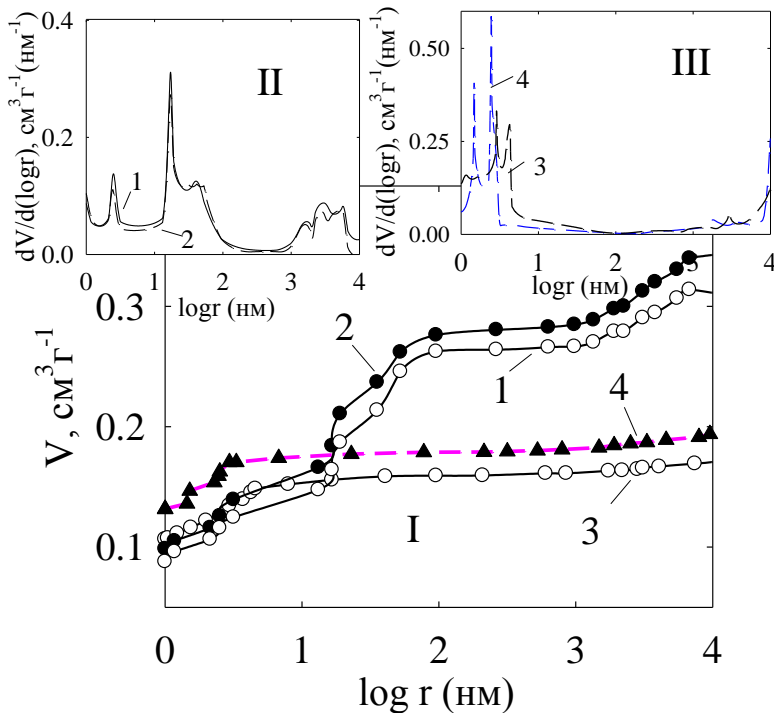


Рисунок 3 – Інтегральні (I) та диференціальні (II, III) порограми. Іоніти: вихідна смола (1), модифікована наночастинками ГЦ (2), імпрегнована водно-гліцеринною сумішшю (3), модифікована дендритними агрегатами ГС, осадженими з цієї суміші (4).

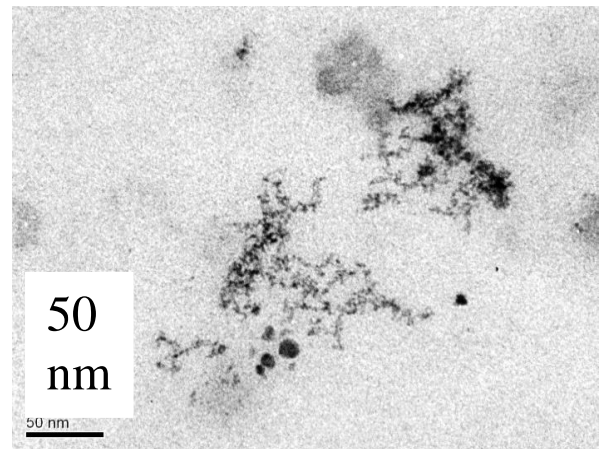


Рисунок 4 – ТЕМ зображення композиту, модифікованого дендритними агрегатами наночастинок ГС.

На підставі отриманих даних сформульовано основні напрями покращення сорбційних властивостей іонообмінних смол: збільшення вмісту неорганічної складової та трансформація пористої структури полімеру під впливом інкорпорованих частинок.

У четвертому розділі для композиційних іонітів досліджено сорбційні, а також електропровідні властивості, які характеризують швидкість переносу іонів. Розглянуто зразки, які містять неагреговані наночастинки ГЦ або ГС, глобулярні агрегати наночастинок ГТ, ГФ, та одночасно ГЦ і ГФ, а також дендритні агрегати (ГС). Зазначається, що вказані неорганічні іоніти, які отримані при осадженні з водних розчинів без застосування спеціальних прийомів, характеризуються приблизно однаковою щільністю функціональних груп $-\text{OH}$ на одиницю поверхні

(0.011-0.014 ммоль м⁻²), а точки нульового заряду (ТНЗ) знаходяться у нейтральній області. Таким чином, властивості композитів, які містять різні гідратовані оксиди, визначаються тільки кількістю та типом частинок неорганічної складової. Згідно літературних даних, селективність гідратованих оксидів до As(V) та Cr(VI)-вмісних аніонів обумовлена утворенням недисоційованих іонних пар (–ОН₂An).

Один з напрямків покращення сорбційних властивостей іонообмінних смол полягає у введенні значної кількості неорганічної складової до полімеру, що досягається за рахунок формування агрегатів наночастинок у гідрофобних порах. Для композитів, які містять глобулярні агрегати наночастинок ГТ, знайдено збільшення коефіцієнту розподілу (K_d) іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}) у нейтральному середовищі та кислих розчинах, рН яких корегували HNO_3 (рис. 5). Для іоніту, що містить глобулярні двофазні утворення ГС та ГФ аналогічні зображенням на рис. 1в, знайдено підвищення коефіцієнтів розподілу іонів HCrO_4^- на порядок у порівнянні з немодифікованою аніонообмінною смолою (рис. 6).

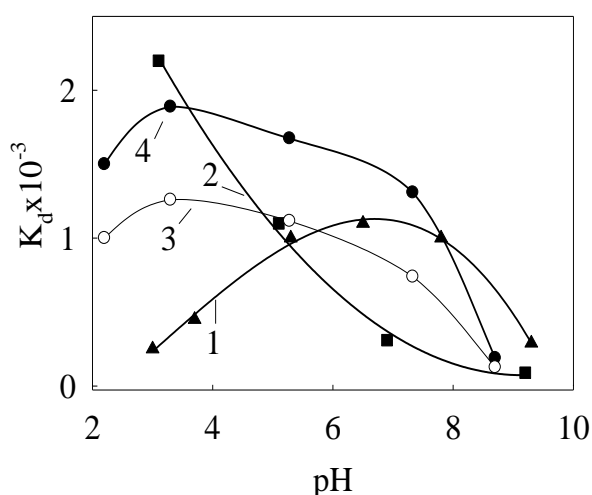


Рисунок 5¹ – Залежність коефіцієнту розподілу іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}) від рН рівноважного розчину. Іоніти: вихідний полімер (1), ГТ (2), композит, що містить 17 (3) та 27 (4) мас.% ГТ.

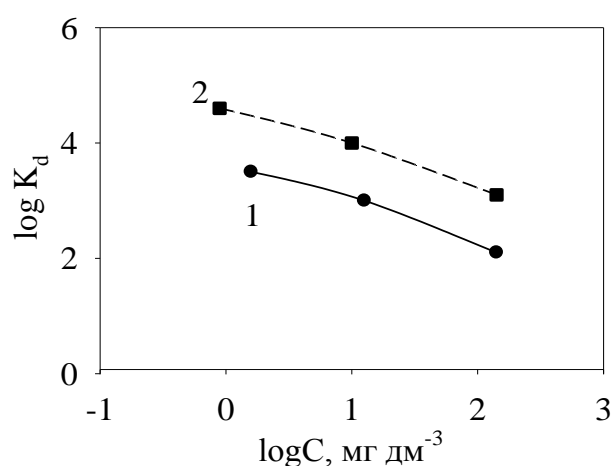
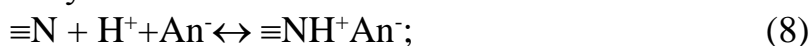
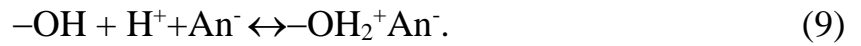


Рисунок 6 – Залежність коефіцієнту розподілу іонів HCrO_4^- від початкової концентрації розчину. Іоніти: вихідний полімер (1), композит, який містить одночасно ГС та ГФ (2, 34 мас. % двокомпонентного модифікатору).

Для амфотерного неорганічного іоніту зменшення величини K_d зі зростанням рН пов'язано з послабленням аніонообмінної спроможності та наростанням катіонообмінної. У випадку полімерного аніоніту, максимум кривої K_d -рН є результатом впливу декількох факторів: дисоціації $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ і зменшення вмісту іонів NO_3^- у розчині з однієї сторони та конкуруючої дії іонів OH^- – з іншої. Композити демонструють зростання коефіцієнту розподілу зі збільшенням вмісту модифікатору. Посилення сорбційної спроможності композитів розглянуто з позиції кислотно-основних властивостей їх складових. Аміногрупи полімеру та групи –ОН гідратованого оксиду здатні до протонування:



¹ Співвідношення мас сорбенту та розчину становило 1:100, концентрація As(V) – 100 мг дм⁻³.



Константи протонування (K) можна представити у вигляді¹:

$$K_I = \frac{\alpha_I A_I [\text{HAn}]}{A_I - \alpha_I A_I}; \quad K_{II} = \frac{\alpha_{II} A_{II} [\text{HAn}]}{A_{II} - \alpha_I A_{II}}, \quad (10)$$

де A – повна обмінна ємність, α – ступень протонування, αA – концентрація протонованих функціональних груп, знаменник – концентрація непротонованих груп. Із виразів (10) отримуємо $[\text{HAn}] = \frac{K_I(1-\alpha_I)}{\alpha_I}$ та $K_{II} = \frac{K_I \alpha_{II}(1-\alpha_I)}{\alpha_I(1-\alpha_{II})}$, звідки:

$$\alpha_{II} = \frac{K_{II} \alpha_I}{K_I - K_I \alpha_I + K_{II} \alpha_I}. \quad (11)$$

У випадку сильноосновного полімеру I ($\alpha_I \rightarrow 1$), ступень протонування функціональних груп неорганічної складової II наближується до 1, що обумовлює аномальне зростання коефіцієнту розподілу у нейтральній області поблизу ТНЗ гідратованого оксиду. Деяке зменшення цього параметру у слабкокислій та слабколужній областях зумовлене конкуруючим впливом аніонів кислоти та ОН⁻.

Другий напрямок покращення сорбційних властивостей композиту полягає у трансформації його пористої структури. Така зміна полягає, наприклад, у блокуванні гідрофільних пор наночастинками іоніту. При цьому досягається значне

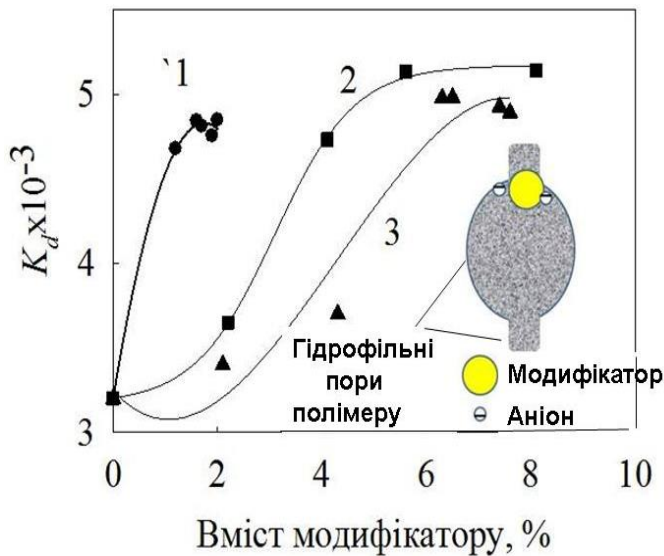


Рисунок 7 – Залежність коефіцієнту розподілу іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}) від вмісту у полімері: наночастинок ГЦ (1), агрегатів наночастинок ГФ (2) та ГЦ і ГФ (3).

підвищення коефіцієнтів розподілу у порівнянні з вихідним полімером (рис. 7). Для такого сорбенту $K_d = 4800$ при вмісті ГЦ 2%. У випадку композитів, що містять агрегати наночастинок ГФ або подвійного модифікатору ГЦ-ГФ, близьке значення K_d досягається при більш високому вмісті неорганічної складової. Це можна пояснити утворенням додаткових сорбційних центрів при контакті наночастинок з гідрофільними порами полімеру. У випадку агрегатів такі центри утворюються у місцях контакту частинок, що розташовані у гідрофобних порах. Інкоровані наночастинки призводять до збільшення коефіцієнтів дифузії протиіонів (табл. 1), які були визначені при вимірюванні електропровідності

насіпного шару іонітів (Cl^-) або електромембранним методом (HCrO_4^-). Введення додаткових осмотичних центрів до гідрофільних пор призводить до розтягування їх стінок, про що свідчить деяке збільшення відстані між функціональними групами

¹ Тут індекси I та II відповідають полімерній та неорганічній складовим відповідно.

полімеру (L)¹. Внаслідок блокування цих пор наночастинками змінюється об'єм гідрофільних пор різного розміру. Цю зміну відображає параметр γ , який являє собою співвідношення об'ємів мікропор та пор радіусом 2-15 нм.

Таблиця 1 – Параметри пористої структури іонітів та коефіцієнти дифузії сорбованих іонів

Зразок	S , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	γ	L , нм	$D \times 10^{12}$, $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$	
				Cl^-	HCrO_4^-
<i>Dowex SBR-P</i>	350	0.97	2.2	2.57	1.84
<i>Dowex SBR-P+2 % ГЦ</i>	340	0.89	2.3	8.21	4.12

Іще одним шляхом покращення сорбційних властивостей іонообмінних смол є формування додаткових мікропор полімерної складової, які утворюються під дією дендритних агрегатів, розташованих у гідрофобних порах (див. рис. 3). Заповнення гідрофобних пор дендритними агрегатами ГС призводить спочатку до незначної зміни електропровідності гідроксильної форми іоніту ($\bar{\kappa}$), а подальше збільшення вмісту модифікатора – до її різкого зростання (пори перколяції). Це обумовлено формуванням суцільної провідної сітки за рахунок контактуючих частинок ГС у гідрофобних порах (рис. 8). Підтвердженням є лінійне зростання електропровідності зі збільшенням концентрації рухомих носіїв заряду на одиницю об'єму (\bar{A}). Більш того, залежність $\bar{\kappa} - \bar{A}$ екстраполюється на початок координат. Для композиту, модифікованого глобулярними агрегатами ГФ, електропровідність знижується зі збільшенням вмісту неорганічної складової за рахунок зменшення вмісту полімеру. У цьому випадку функціональні групи неорганічного іоніту, розташованого у гідрофобних порах, не приймають участь у переносі заряду, оскільки глобулярні агрегати є ізольованими утвореннями.

Ізотерма сорбції арсенвмісних аніонів на композиті, який містить дендритні агрегати ГС, моделюється рівнянням Дубініна-Радушкевича (рис. 9)². Це є непрямим свідченням про наявність у композиті мікропор (центрів селективної сорбції), радіус яких становить 0.2 нм, що відповідає радіусу гідратованого іону HAsO_4^{2-} . Додаткові мікропори виникають внаслідок здавлювання дендритними агрегатами гідрофільних пор полімерної складової. Константа E цього рівняння, визначена графічно, становить $8.1 \text{ кДж моль}^{-1}$, що свідчить про іонообмінний механізм сорбції. Для вихідної смоли ця модель є непринятною.

У **п'ятому розділі** розглянуто практичне застосування органо-неорганічних іонітів. Передусім, пропонується їх використання для вилучення токсичних іонів з розчинів. Рис. 10 ілюструє типові вихідні криві, отримані при сорбції іонів HAsO_4^{2-}

¹ Відстань між функціональними групами розраховували як $(qSA^{-1}F^{-1})^{0.5}$, де q – заряд електрону, S – питома поверхня, F – стала Фарадея (літературні дані).

² Рівняння Дубініна-Радушкевича виглядає наступним чином: $\ln A = \ln A_{DR} - \frac{R^2 T^2}{E^2} [\ln(1 + 1/C)]^2$, де C – концентрація рівноважного розчину, A_{DR} та E – константи.

(H_2AsO_4^-) з води, яка містила $1.3 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ As(V)}$, а також $10 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ Cl}^-$ та $2.5 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ (такий вміст аніонів є традиційним для джерел водопостачання). Динамічна обмінна ємність збільшується у послідовності: вихідний іоніт < іоніт, який містить неагреговані наночастинки ГЦ < іоніт, модифікований агрегатами ГТ або ГС. Досліджено також різні серії однотипних іонітів. Кожну серію, яка включала 5 зразків, отримано при застосуванні однієї й тієї ж методики модифікування. Для порівняння використовували також іоніт, який містить агломерати наночастинок ГЦ мікронних розмірів (такі великі утворення розташовані у дефектах структури полімеру).

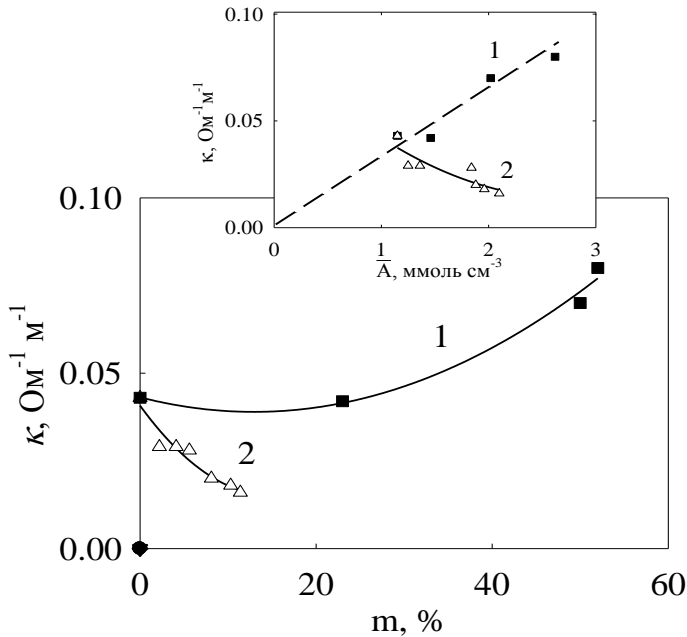


Рисунок 8 – Еволюція електричної провідності іонітів, модифікованих дендритними агрегатами наночастинок ГС (1) та глобулярними – ГФ (2). Вставка: залежність електропровідності від концентрації рухомих носіїв заряду.

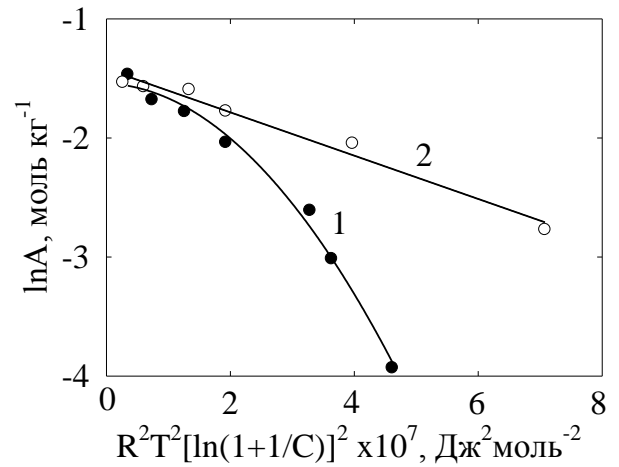


Рисунок 9 – Ізотерми Дубініна-Радушкевича для сорбції іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}). Іоніт: вихідна смола з реорганізованою пористою структурою (1), іоніт, який містить дендритні агрегати ГС (2, 51 мас. %).

Зразкам, які модифіковані агломератами наночастинок, притаманна найбільша обмінна ємність, проте відтворюваність цієї характеристики є найнижчою, про що свідчить найвище стандартне відхилення. Найбільшу відтворюваність знайдено для іоніту, який містить неагреговані наночастинки ГЦ. У цьому випадку мутність розчину після проходження його через колонку не змінюється і становить 2.4 одиниць мутності за формазином (ОМФ). Для водопровідної води нормою є 2.6 ОМФ. Вимивання із полімеру неагрегованих наночастинок унеможливлено їх локалізацією у системі гідрофільних пор, які являють собою чергування розширень-звужень. Саме найменші пори, радіус яких менший 2 нм, унеможливають втрату неорганічної складової. Для регенерації такого аніоніту необхідно менше лужного розчину та води для промивання (15 об'ємів), ніж у випадку вихідної смоли.

Для зразків, які містять агреговані наночастинки, знайдено збільшення мутності розчину після його проходження через колонку. Це обумовлено фрагментацією агрегатів та вивільненням неорганічної складової з гідрофобних пор

полімерної основи. Для іонітів, які містять великі частинки мікронних розмірів, фрагментація є найбільш вираженою.

Іоніт, модифікований наночастинками, може бути використаний багаторазово (табл. 2). Встановлено, що остаточна концентрація $As(V)$ у розчині є нижчою за ГДК (0.01 мг дм^{-3}), а іоніт регенерується практично повністю без втрати сорбційної спроможності.

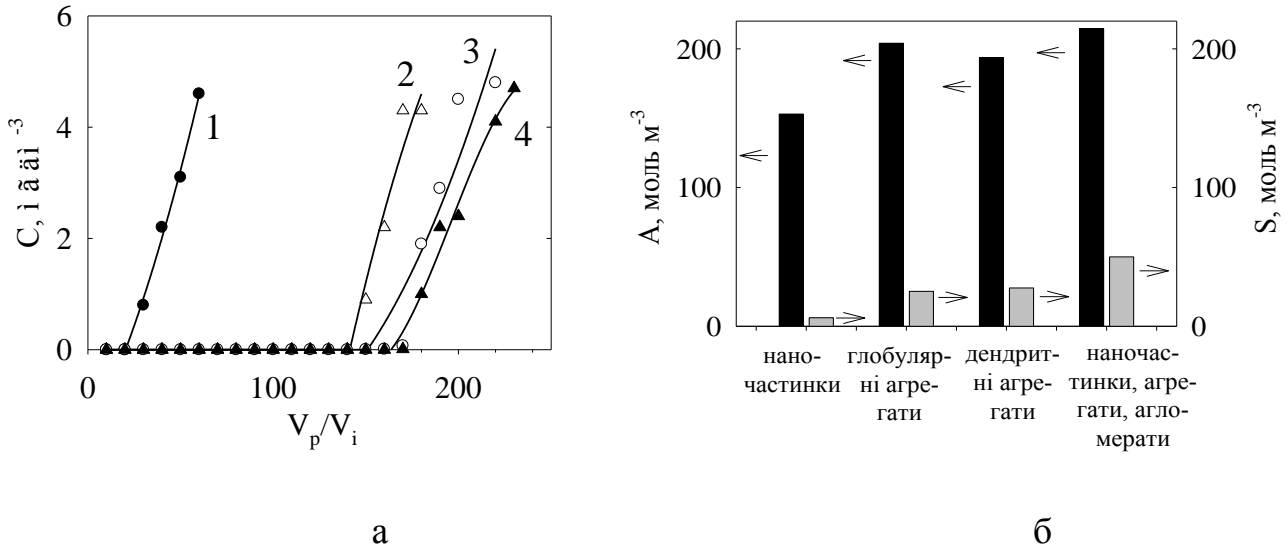


Рисунок 10 – Вихідні криві сорбції арсенвмісних аніонів (а), середні значення ємності до проскоку за іонами $HAso_4^{2-}$ ($H_2AsO_4^-$) (б, чорні стовпчики) та стандартне відхилення (б, сірі стовпчики). Іоніти: вихідна смола (1), іоніт, модифікований наночастинками ГЦ (2), глобулярними агрегатами ГТ (3) та дендритними агрегатами ГС (4).

Таблиця 2 – Багаторазове використання іоніту, модифікованого наночастинками ГДЦ, для видалення арсенвмісних іонів з води

Цикл	Остаточна концентрація, мг дм^{-3}	Ступень регенерації, %
1	<0.01	98
2	<0.01	99
3	<0.01	96
4	<0.01	99
5	<0.01	97

Іоніт застосовано також для знесолення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки (видалення іонів Cl^-). Отриманий таким чином лужний розчин можна використовувати для миття обладнання. Перевага розчину, отриманого таким чином – більший термін зберігання та відсутність неприємного запаху на відміну від розчину, одержаного при розчиненні луку у пермеаті. Це, вірогідно, зумовлено, адсорбцією аніонітом залишків амінокислот, деградація яких спричинює погіршення органолептичних властивостей пермеату. Для регенерації запропоновано використовувати розчин NH_4OH . При нейтралізації елюату розчином

HNO_3 утворюється розчин суміші солей NH_4Cl та NH_4NO_3 із органічними домішками. Такий розчин можна використовувати як добавку до рідкого добрива, призначеного для лужних ґрунтів.

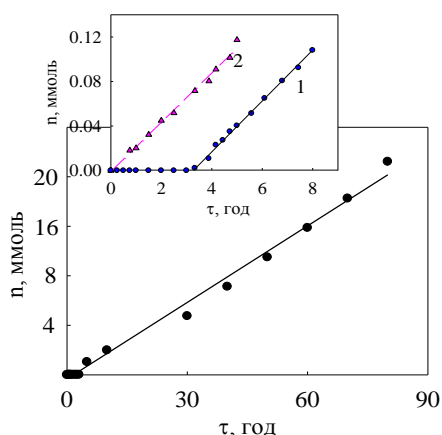


Рисунок 11 – Кількість іонів HCrO_4^- у відділенні концентрування як функція часу. Іоніт містив неагреговані наночастинки ГЦ. Напруга становила 20 В. Вставка: немодифікована смола (1) та скляні частинки (2).

Іоніт, модифікований неагрегованими наночастинками ГЦ, застосовано для електромембранного вилучення іонів HCrO_4^- з розбавлених розчинів, які містять надлишок іонів SO_4^{2-} . Рис. 11 ілюструє залежності кількості Cr(VI) в електродних відділеннях від часу при перебігу електродеіонізації. Після певного індукційного періоду, коли перенос через мембрану не відбувається (акумуляція іонів в іоніті), залежність $n - \tau$ стає лінійною, що відповідає стаціонарному стану. Експериментально встановлено, що видалення іонів HCrO_4^- відбувається безперервно при 20 В. При менших значеннях напруги відбувається, в основному, накопичення іонів в іоніті – шар іоніту функціонує як іонообмінна колонка. Для немодифікованої смоли та

інертних скляних частинок потоки іонів через мембрану практично співпадають. Таким чином, завдяки значній рухливості протиіонів, композиційний іоніт виконує функцію середовища, де відбувається перенос заряду. При цьому вміст Cr(VI) у розчині знижується до рівня ГДК (0.05 мг дм^{-3}). При використанні вихідної іонообмінної смоли електродеіонізація трансформується в електродіаліз.

ВИСНОВКИ

Роботу присвячено вирішенню важливої наукової задачі – встановленню впливу морфологічних особливостей інкорпорованих частинок гідратованих оксидів багатовалентних металів на сорбційні властивості аніонообмінних полімер-неорганічних композитів. Встановлено, що композити, які містять неагреговані наночастинки, виявляють підвищену спорідненість до токсичних аніонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) та HCrO_4^- у порівнянні з окремими компонентами. Ці іони характеризуються також високою рухливістю сорбованих іонів. Запропоновано застосовувати такі іони для видалення токсичних аніонних компонентів з розбавлених розчинів з використанням як традиційного іонного обміну, так і електромембранного розділення.

1. Вперше розроблено та експериментально верифіковано теоретичний підхід, який дозволяє спрямовано регулювати розмір інкорпорованих частинок в пористих основах. Основою такого підходу є рівняння Оствальда-Фрейндліха, адаптоване до формування гідратованих оксидів багатовалентних металів в аніонообмінних полімерах. Модифіковане рівняння враховує розчинність неорганічної складової, обмінну ємність полімеру, концентрацію та кількість реагентів тощо. Неагреговані наночастинки, серед яких домінують утворення розміром 2 нм, стабілізовані

стінками гідрофільних пор полімеру. Такі частинки формуються при осадженні найменш розчинних гідратованих оксидів цирконію та стануму. Більш розчинні сполуки феруму та титану утворюються у гідрофобних порах у вигляді агрегатів наночастинок, розмір яких становить декілька десятків нанометрів. При одночасному осадженні формуються двофазні утворення: частинки менш розчинного оксиду знаходяться всередині частинок більш розчинного. Для надання композитам покращених сорбційних властивостей запропоновано регулювання пористої структури полімерної основи під впливом інкорпорованих частинок, а також збільшення кількості неорганічної складової у полімері.

2. Із застосуванням порометричного методу вперше встановлено, що неагреговані наночастинки гідратованого діоксиду цирконію блокують гідрофільні пори полімерної основи. При цьому зменшується внесок до загальної пористості гідрофільних пор, розмір яких становить 2-4 нм. Це призводить до збільшення швидкості переносу протиіонів: електропровідність Cl-заміщеної форми немодифікованої смоли становить 0.01, а композиту – 0.038 Ом⁻¹ м⁻¹. Коефіцієнти дифузії іонів HCrO₄⁻, визначені електромембранним методом, досягають 1.84×10⁻¹² (вихідна смола) та 4.12×10⁻¹² м² с⁻¹ (композит).

3. Виявлено, що композити, модифіковані неагрегованими наночастинами, виявляють підвищену спорідненість до аніонів HAsO₄²⁻ (H₂AsO₄⁻). Наприклад, для матеріалу, який містить гідратований діоксид цирконію, у слабкокислому середовищі коефіцієнт розподілу підвищується з 3200 (немодифікована смола) до 4800 (композит) при вихідній концентрації As(V) у розчині 50 мкг дм⁻³. Іоніти, модифіковані наночастинами, демонструють найбільшу відтворюваність складу та сорбційних властивостей, при багаторазовому використанні сорбентів втрата неорганічної складової не відбувається.

4. Вперше показано, що при осадженні модифікатору з органічного розчинника відбувається реорганізація пористої структури полімеру. У цьому випадку утворюються дендритні агрегати наночастинок, які розташовані у гідрофобних порах. Такі агрегати є осмотичними центрами: вони зумовлюють стискання гідрофільних пор, що призводить до зменшення їх розміру. Внаслідок цього у полімерній складовій формуються додаткові центри селективної сорбції аніонів. Підтвердженням формування таких центрів є відповідність ізотерм сорбції моделі Дубініна-Радушкевича. В результаті утворення суцільної сітки провідності у гідрофобних порах, електропровідність композитів зростає у ≈1.5 рази в порівнянні з полімерним іонітом.

5. Встановлено, що іоніти, які містять глобулярні агрегати у гідрофобних порах, в інтервалі рН 2-10 демонструють зростання коефіцієнту розподілу іонів HAsO₄²⁻ (H₂AsO₄⁻) та HCrO₄⁻ на порядок у порівнянні з полімерним іонітом. Для композитів ці величини досягають 5000 та 30000 відповідно. Найбільший приріст сорбційної ємності спостерігається при рН 3, за цих умов сорбція арсенвмісних іонів на аніонообмінній смолі вкрай незначною. Вплив модифікатору пояснюється з позиції кислотно-основних властивостей неорганічної складової, інкорпорованої до сильноосновного полімеру. Недоліком таких композитів є низька відтворюваність складу та сорбційних властивостей.

6. Рекомендовано застосування іонітів, модифікованих неагрегованими наночастинами або їх дендритними агрегатами, для очищення води від домішок

As(V). Ємність до проскоку для цих іонів становить 0.15 та 0.25 ммоль см⁻³ відповідно, а остаточна концентрація As(V) не перевищує ГДК. Іонообмінна обробка води не призводить до появи мутності. Показано, іони повністю регенеруються лужним розчином і можуть бути застосовані багаторазово. Композити можна рекомендувати для електродеіонізаційного видалення іонів HCrO₄⁻ з комбінованих розчинів: при напрузі 20 В вдається знизити вміст цього токсичного компонента до рівня ГДК.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Коломиєць Е. А.** Влияние введения неорганических дисперсных оксидов олова (IV) и железа (III) в матрицу анионита Dowex SBR-P на сорбционную способность по отношению к анионам мышьяка (V) / **Коломиєць Е. А.**, Мальцева Т. В., Беляков В. Н., Пальчик А. В., Стефаняк Н. В. // Укр. Хим. Журн. – 2014. – Т. 80, № 10. – С. 81-84.
Особистий внесок: планування та проведення експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.
2. **Коломиєць Е. А.** Сорбция анионов мышьяка (V) композиционными органо-неорганическими материалами на основе анионита Dowex SBR-P, содержащими оксиды циркония (IV) и железа (III) / **Коломиєць Е. А.**, Беляков В. Н., Пальчик А. В., Андрусишина И. М. // Укр. Хим. Журн. – 2015. – Т. 81, № 9. – С. 25-29.
Особистий внесок: планування та проведення експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.
3. **Коломиєць Е. А.** Адсорбция мышьяка гибридными анионитами на основе оксигидрата титана / **Коломиєць Е. А.**, Беляков В. Н., Пальчик А. В., Мальцева Т. В., Железнова Л. И. // Химия и технология воды. – 2017. – V. 39, N 2. – С. 148-156.
Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.
4. Мальцева Т. В. Гибридные адсорбенты на основе гидратированных оксидов Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV) и Fe(III) для удаления мышьяка / Мальцева Т. В., **Коломиєць Е. А.**, Василюк С. Л. // Химия и технология воды. – 2017. – Т.39, № 4. – С. 386-396.
Особистий внесок: планування та проведення експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.
5. **Kolomyiets Ye. O.** Adsorption of arsenic, chromium, lead, cadmium by adsorbents on the basis of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Al(III), Fe(III) oxides / **Kolomyiets Ye. O.**, Kudelko E. O., Maltseva T. V., Vasilyuk S. L., Dzyazko Yu. S. // Вода і водоочистні технології. – 2018. – Т. 22, № 1. – С. 11-19.
Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.
6. **Коломієць Є. О.** Органо-неорганічні іони для вибіркової електродеіонізації розведених водних розчинів / **Коломієць Є. О.**, Мальцева Т. В., Дзязько Ю. С. // Питання хімії та хімічної технології. – 2019. – N 1. – С. 18-25.
Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних.

7. Dzyazko Yu. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions / Dzyazko Yu., **Kolomyets E.**, Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. // Materials Today: Proceedings. – 2019. – V.6, N 2. – P. 260-269.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних.

Тези

8. **Коломієць Є. О.** Вилучення аніонів As (V) композиційним іонообмінним матеріалом на основі органічної смоли та оксигідрата Ti / **Коломієць Є. О.**, Мальцева Т. В., Пальчик О. В. // IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4–6 квітня 2012 : матеріали.– Київ, Україна, 2012. – С. 59.
9. **Kolomiyets Ye.** Comparative assessment of filter media for arsenic removal from drinking water: Commercially available and perspective hybrid sorbents / **Kolomiyets Ye.**, Maletskyi Z., Mitchenko T., Shevchuk H., Stender P. // 11th World Filtration Congress, 16-20 April 2012: proceeding. – Graz, Austria, 2012. – P. 1-9.
10. **Коломиец Е. А.** Полимерные материалы, содержащие дисперсные оксиды циркония и олова для извлечения соединений мышьяка из водных растворов / **Коломиец Е. А.**, Беляков В. Н., Пальчик А. В., Василюк С. Л. // Прикладная физико-неорганическая химия: II Международная конференция, 23-26 сентября 2013 : сборник тезисов докладов. – Севастополь, Украина, 2013. – С. 305-306.
11. **Коломиец Е. А.** Оценка эффективности введения ZrO_2 при синтезе органо-неорганических композитов для сорбции токсичных примесей мышьяка из водных растворов / **Е. А. Коломиец** // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 9–11 квітня 2014 : матеріали. – Київ, Україна, 2014. – С. 183.
12. **Коломиец Е. А.** Влияние условий синтеза на свойства органо-неорганических композиционных сорбционных материалов с гидратированным оксидом циркония для извлечения из воды токсичных соединений мышьяка / **Коломиец Е. А.**, Пальчик А. В., Василюк С. Л., Бойко М. Ю. // XIII Міжнародна конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю, 19-21 травня 2015 : збірка тез доповідей. – Дніпропетровськ, Україна, 2015. – С. 19-21.
13. **Kolomiyets E. A.** Ionic conductivity of granulated organic-inorganic ion-exchangers // **Kolomiyets E. A.**, Maltseva T. V., Vasilyuk S. L., Dzyazko Yu. S. // Promising materials and processes in applied electrochemistry / Editors Barsukov V. Z., Borysenko Yu. V., Linychova O. V. [et al.] ; Kyiv. Kyiv National University of Technology and Design. – Kyiv: KNUTD, 2017 – P. 249-252.
14. **Kolomiets E. A.** Nanoparticles of Cr(IV) and Fe(III) oxides incorporated into Dowex SBR-P ion exchange resin: effect on sorption of arsenate ions / **Kolomiets E. A.**, Maltseva T. V., Vasilyuk S. L., Dzyazko Yu. S. // Nanotechnology and Nanomaterials : International conference, 23-26 August 2017 : proceeding. – Lviv, Ukraine, 2017. – P. 85.
15. **Kolomiyets Ye.** Sorption of arsenate-anions by composites based on strongly basic ion exchange resin modified with hydrated oxides of zirconium and iron / **Kolomiyets Ye.**, Vasilyuk S., Maltseva T., Dzyazko Yu. // Membrane and Sorption Processes and

Technologies : III Ukrainian-Polish conference, 12-14 December 2017 : proceeding. – Kyiv, Ukraine, 2017. – P. 140-141.

16. **Коломієць Є.** Органо-нерганічні іоніти для вибіркової електродеіонізації розведених водних розчинів / **Коломієць Є.**, Мальцева Т., Дзязько Ю. // VIII Український з'їзд з електрохімії, 4-7 червня 2018 : збірка тез доповідей. – Львів, Україна, 2018. – С. 214-216.
17. Дзязько Ю. С. Попередження забруднень джерел водопостачання відходами харчової промисловості: полімер-нерганічні іоніти для переробки нанофільтраційного пермеату молочної сироватки / Дзязько Ю. С., Рождественська Л. М., Змієвський Ю. Г., Мирончук В. В., Захаров В. В., **Коломієць Є. О.** // Вода в харчовій промисловості : X Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів, 21-22 березня 2019 : збірка тез доповідей. – Одеса, Україна, 2019. – С. 131.

АНОТАЦІЯ

Коломієць Є. О. Морфологічні особливості та сорбційні властивості аніонообмінних полімер-нерганічних композитів, які містять гідратовані оксиди багатовалентних металів.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут загальної та нерганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, 2019.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої наукової задачі – встановленню впливу морфологічних особливостей інкорпорованих частинок гідратованих оксидів багатовалентних металів на сорбційні та електропровідні властивості композитів на основі аніонообмінного полімеру. Встановлено, що композити, що містять неагреговані наночастинки, виявляють підвищену спорідненість до токсичних аніонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) у порівнянні з окремими компонентами, ці іоніти характеризуються також високою рухливістю сорбованих іонів. Запропоновано застосовувати такі іоніти для видалення токсичних аніонних компонентів з розбавлених розчинів з використанням як традиційного іонного обміну, так і електромембранного розділення.

Розроблено та експериментально верифіковано теоретичний підхід, який дозволяє спрямовано регулювати розмір інкорпорованих частинок в пористих основах.

Іоніти, які містять глобулярні агрегати у гідрофобних порах, в інтервалі рН 2-10 демонструють зростання коефіцієнту розподілу іонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) на 1-2 порядки у порівнянні зі складовими композитів.

При осадженні гідратованого діоксиду стануму із органічного розчинника відбувається реорганізація пористої структури полімеру та утворюються дендритні агрегати наночастинок, які розташовані у гідрофобних порах. Рекомендовано застосування іонітів, які містять неагреговані наночастинки та дендритні агрегати, для очищення води від домішок As(V).

Ключові слова: аніонообмінна смола, гідратовані оксиди полівалентних металів, наночастинки, іонний обмін, електромембранне розділення.

АННОТАЦИЯ

Коломиец Е. А. Морфологические особенности и сорбционные свойства анионообменных полимер-неорганических композитов, которые содержат гидратированные оксиды многовалентных металлов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2019.

Диссертация посвящена решению важной научной задачи – установлению влияния морфологических особенностей инкорпорированных частиц гидратированных оксидов многовалентных металлов на сорбционные и электропроводящие свойства композитов на основе анионообменной полимера. Установлено, что композиты, содержащие неагрегированные наночастицы, проявляют повышенное сродство к токсическим анионам HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) по сравнению с отдельными компонентами, эти иониты характеризуются также высокой подвижностью сорбированных ионов. Предложено применять такие иониты для удаления токсичных анионных компонентов из разбавленных растворов с использованием как традиционного ионного обмена, так и электромембранного разделения.

Разработан и экспериментально верифицирован теоретический подход, который позволяет целенаправленно регулировать размер инкорпорированных частиц в пористой основе.

Иониты, содержащие глобулярные агрегаты в гидрофобных порах, в интервале pH 2-10 демонстрируют рост коэффициента распределения ионов HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) на 1-2 порядка по сравнению с составляющими композитов.

При осаждении гидратированного диоксида олова с органического растворителя происходит реорганизация пористой структуры полимера и образуются дендритные агрегаты наночастиц, которые расположены в гидрофобных порах. Рекомендовано применение ионитов, содержащих неагрегированные наночастицы и дендритные агрегаты для очистки воды от примесей As (V).

Ключевые слова: анионообменная смола, гидратированные оксиды поливалентных металлов, наночастицы, ионный обмен, электромембранное разделение.

SUMMARY

Kolomiets E. O. Morphological features and sorption properties of anion-exchange polymer-inorganic composites containing hydrated oxides of polyvalent metals.

Thesis for a scientific Degree of the Candidate Degree in Chemistry in the specialty 02.00.04 – Physical Chemistry. – V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

Composite sorbents, which are based on the polymer ion-exchange matrix and inorganic modifiers, were synthesized. The deposition method was used for obtaining the composites. Hydrated oxides of multivalent metals as Fe, Ti, Sn, Zr and their combinations (Fe-Sn, Zr-Fe) were selected as inorganic modifiers.

A theoretical approach has been developed and experimentally verified, which allows to regulate the size of the incorporated particles in the porous matrix. The Ostwald-

Freundlich equations were adapted to the process of precipitation of hydrated oxides for multivalent metals in anion-exchange polymer matrix.

It was found that the determination factors that effect on particle size are the solubility of the modifier, the concentration of the metal salt and the precipitant, as well as the temperature. Non-aggregating nanoparticles (3-6 nm), which are stabilized by the walls of the hydrophilic pores of the polymer, they are formed by precipitating of the least soluble hydrated zirconium and tin oxides. More soluble ferrum and titanium compounds are deposited in hydrophobic pores as the formation of aggregates, and pore size of them is a few tens of nanometers. During simultaneous deposition, two-phase formations are formed: particles of a less soluble hydrated oxide are inside more soluble particles.

It was established that ion-exchangers containing globular aggregates in hydrophobic pores in the range of pH 2-10 and demonstrate increasing of distribution coefficient of HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) ions by 1-2 orders. Distribution coefficient values for modified resins with inorganic components are in range of 1000-1500. This is due to the position of the acid-base properties of the incorporated inorganic component: it is shown that the degree of protonation of its functional groups approaches 1 when the particles are incorporated into a strongly basic polymer. The disadvantage of such composites is the low reproducibility of the composition and sorption properties.

According to the porometric method, it was established that non-aggregation of nanoparticles blocks the hydrophilic pores of the polymer matrix and leads to the transformation of the porous polymer structure. At the same time, the contribution to the total porosity of the hydrophilic pores, the size of which is 2-4 nm, is reduced. This leads to growth of the migration rate of cations and anions: the electrical conductivity of the Cl-substituted form of the unmodified resin is $0.01 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$, and for the composite containing hydrated zirconia – $0.038 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$. The diffusion coefficients of HCrO_4^- ions was obtain by electro-membrane method are $1.84 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (pristine resin) and $4.12 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (composite).

It was found that composites modified by not aggregated nanoparticles shown the increasing affinity for HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) ions. For example, for a material containing hydrated oxide nanoparticles, the distribution coefficient is increasing from 400-1000 (pristine resin) to 1800-2500 (composite). Initial concentration of As (V) in a solution of 50 mg dm^{-3} . The max sorption capacity value is observed at pH 3 in the presence of an excess of ions NO_3^- in solution. Ion-exchangers modified by nanoparticles show the greatest reproducibility of the composition and sorption properties.

It was established that when precipitation of hydrated dioxide from organic solution occurs, the porous structure of polymer is reorganized and dendritic aggregates that were detected in hydrophobic pores are formed. Such aggregates are additional osmotic centers that stipulate compression of the hydrophilic pores. Because of this in the polymeric component of the formation of additional centers of selective sorption of anions: the ratio of capacities of the composite and the unmodified resin exceeds 3 at an initial concentration of arsenate ions of 50 mg dm^{-3} in the presence of excess ions Cl^- . The confirmation is the formation of such centers of compliance with the isothermal model of Dubinin-Radushkevich. As a result of the formation of unbroken chains of inorganic ion exchanger, the transfer of ions in such composites occurs not only in hydrophilic, but also in hydrophobic pores.

It is recommended to use ion exchangers containing not aggregated nanoparticles and dendritic aggregates to clean water from As (V) impurities. The capacity for breakthrough for these ionites was 0.15 ± 0.02 and 0.25 ± 0.04 mmol cm⁻³, respectively, and the final concentration of As (V) did not exceed the MPC. Ion-exchange water treatment does not lead to turbidity. It is shown that in contrast to the unmodified resin, ion exchangers are completely regenerated with alkaline solution and can be applied repeatedly. Composites can also be used for electrodeionization removal of HCrO₄⁻ ions from combined solutions: at a voltage of 20 V it is possible to reduce the content of toxic components to the level of MAC.

Key words: anion exchange resin, hydrated oxides of polyvalent metals, nanoparticles, ion exchange, electromembrane separation.