

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського

Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОЛОМІЄЦЬ ЄВГЕН ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 544.77.023.5+544.726

ДИСЕРТАЦІЯ

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

02.00.04 – фізична хімія

10 – природничі науки, 102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



_____ (Є.О. Коломієць)

Науковий керівник: Беляков Володимир Миколайович, доктор хімічних наук,
професор, член-кореспондент НАН України.

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Коломієць Є.О. **Морфологічні особливості та сорбційні властивості аніонообмінних полімер-неорганічних композитів, які містять гідратовані оксиди багатовалентних металів** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.04.00 «фізична хімія» (10.102 – хімія). – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2019.

Роботу 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 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.

Розроблено та експериментально верифіковано теоретичний підхід, який дозволяє спрямовано регулювати розмір інкорпорованих частинок в пористих основах. Рівняння Оствальда-Фрейндліха було адаптовано до осадження гідратованих оксидів багатовалентних металів в аніонообмінних полімерних основах. Із застосуванням цього підходу можуть бути отримані як неагреговані наночастинки іоніту, які розташовані у гідрофільних порах, так і їх агрегати, що займають гідрофобні пори. Встановлено, що факторами, які визначають розмір частинок, є розчинність модифікатора, концентрація солі металу та осаджувача, а також температура. Неагреговані наночастинки

(3-6 нм), які стабілізовані стінками гідрофільних пор полімеру, утворюються при осадженні найменш розчинних гідратованих оксидів цирконію та тантану. Більш розчинні сполуки феруму та титану осаджуються у гідрофобних порах у вигляді агрегатів, розмір яких становить декілька десятків нанометрів. При одночасному осадженні формуються двофазні утворення: частинки менш розчинного гідратованого оксиду знаходяться всередині частинок більш розчинного.

Показано, що метод малокутового розсіювання рентгенівських променів може бути використаний лише для вивчення полімерної основи. Експериментальну верифікацію підходу проведено зі застосуванням методу ТЕМ. Встановлено, що найменші первісні частинки утворюють найменш розчинні ГЦ та ГС. Такі частинки знаходяться у полімерній матриці тільки у неагрегованому вигляді (ГЦ) або у частково агрегованому (ГС). У випадку найбільш розчинних ГТ та ГФ утворюються агрегати наночастинок.

При одночасному осадженні двох модифікаторів формуються агрегати наночастинок. У цьому випадку частинки менш розчинного компонента знаходяться всередині більш розчинного. Існування в аніонообмінному полімері двофазних утворень підтверджено методом ІЧ спектроскопії.

Із застосуванням порометричного методу встановлено, що неагреговані наночастинки блокують гідрофільні пори полімерної основи, що призводить до трансформації пористої структури полімеру. При цьому зменшується внесок до загальної пористості гідрофільних пор, розмір яких становить 2-4 нм. Блокування призводить до трансформації пористої структури полімеру, що, без сумніву, впливає на функціональні властивості композитів. Блокування є причиною для трансформації пористої структури полімеру, що, без сумніву, впливає на функціональні властивості композитів. збільшення швидкості переносу протиіонів: електропровідність Cl-заміщеної форми немодифікованої смоли становить $0.01 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, а композиту, який містить гідратований діоксид цирконію – $0.038 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Коефіцієнти дифузії іонів

HCrO_4^- , визначені електроємним методом, досягають $1.84 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ (вихідна смола) та $4.12 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ (композит).

В органічному розчиннику (водно-гліцериновій суміші) відбувається реорганізація полімерної основи, що підтверджено методами ТЕМ, малокутового розсіювання рентгенівських променів, еталонної контактної порометрії, а також ^{23}Na ЯМР спектроскопії (на прикладі полімерного катіоніту). Це обумовлено, вірогідно, адсорбцією органіки на гідрофобних ділянках полімеру. З іншої сторони, реорганізація можлива при збільшенні електростатичного відштовхування функціональних груп полімеру завдяки більш низькій діелектричній проникності розчинника у порівнянні з водою. Реорганізація полягає у збільшенні мікропористості, а також у зменшенні розмірів кластерів та міжгелевих проміжків.

При осадженні з органічного розчинника утворюються дендритні агрегати ГС, які, ймовірно, розташовані у міжгелевих проміжках. Оскільки частинки полімеру є осмотичними центрами, такі агрегати здавлюють гідрофільні пори, що може призводити до утворення центрів селективної сорбції. Це питання розглянуто у наступному розділі.

Найбільшого вмісту модифікатору у полімері можна досягти лише у тому випадку, коли наночастинки осаджуються у вигляді агрегатів. Серед гідратованих оксидів багатовалентних металів особливе місце займає ГС, оскільки цей модифікатор осаджується з аніонних комплексів, які сорбуються полімерним іоном за іонообмінним механізмом. У випадку утворення дендритних агрегатів ГС вміст модифікатору є найбільшим. Найменшу кількість модифікатору у полімері вдається отримати при формуванні неагрегованих наночастинок ГЦ: їх осадження можливе лише з необмінно сорбованого електроліту у гідрофільних порах. Якщо з гідрофобних пор перед осадженням такий електроліт не видалено, утворюються великі агломерати розмір яких досягає декількох мікрон.

Встановлено, що 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: для модифікованих смол ці величини досягають 1000-1500. Це пояснюється з позиції кислотно-основних властивостей інкорпорованої неорганічної складової: показано, що ступень протонування її функціональних груп наближується до 1 при інкорпоруванні частинок до сильноосновного полімеру. Недоліком таких композитів є низька відтворюваність складу та сорбційних властивостей.

На підставі отриманих результатів можна виділити основні напрямки впливу неорганічної складової на сорбційні властивості іонообмінних смол. Перший напрямок пов'язаний зі збільшенням кількості модифікатора в полімері, що досягається за рахунок осадження агрегованих наночастинок. Другий напрямок полягає у трансформації пористої структури полімерної складової. Трансформація полягає у зменшенні внеску гідрофільних пор до загальної пористості за рахунок неагрегованих наночастинок (вплив на швидкість переносу іонів). З іншої сторони, додаткові мікропори у полімерній складовій, які утворюються під впливом дендритних агрегатів у гідрофобних порах, можуть слугувати центрами селективної сорбції.

Композити, модифіковані неагрегованими наночастинами, виявляють підвищену спорідненість до аніонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-): наприклад, для матеріалу, який містить наночастилки гідратованого оксиду стануму, коефіцієнт розподілу підвищується з 400-1000 (немодифікована смола) до 1800-2500 (композит) при вихідній концентрації As(V) у розчині 50 мг дм^{-3} . Найбільший приріст сорбційної ємності спостерігається при рН 3 за наявності надлишку іонів NO_3^- .

На прикладі сорбції іонів HCrO_4^- показано, що глобулярні агрегати, утворені при співсадженні ГС та ГФ, спричинюють деяке збільшення коефіцієнтів розподілу в області низьких концентрацій у порівнянні з іонітом, який містить неагреговані наночастилки. В області високих концентрацій різниця між цими іонітами нівелюється. На прикладі сорбції іонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) показано, що високі значення коефіцієнтів розподілу

досягаються при меншому вмісті неагрегованих наночастинок ГЦ у порівнянні з іонітом, який містить глобулярні агрегати ГЦ та ГФ.

Внаслідок стискання дендритними агрегатами гідрофільних пор утворюються додаткові центри селективної сорбції аніонів: співвідношення ємностей композиту та немодифікованої смоли перевищує 3 при вихідній концентрації арсенвмісних іонів 50 мг дм^{-3} при 70-кратному надлишку іонів Cl^- . Підтвердженням формування таких центрів є відповідність ізотерм сорбції моделі Дубініна-Радушкевича.

На підставі даних імпедансної спектроскопії показано, що дендритні агрегати утворюють додаткові напрямки переносу заряду у гідрофобних порах. Про це свідчить лінійна залежність електропровідності від концентрації рухливих носіїв заряду та її екстраполяція на нульову концентрацію. Водночас, глобулярні агрегати зменшують електропровідність.

Рекомендовано застосування іонітів, які містять неагреговані наночастинок та дендритні агрегати, для очищення води від домішок As(V) . Ємність до проскоку для цих іонітів становила 0.15 ± 0.02 та 0.25 ± 0.04 ммоль см^{-3} відповідно, а остаточна концентрація As(V) не перевищувала ГДК. Іонообмінна обробка води не призводить до появи мутності. Показано, що на відміну від немодифікованої смоли, іоніти повністю регенеруються лужним розчином і можуть бути застосовані багаторазово. Композити можуть бути застосовані також і для електродеіонізаційного видалення іонів HCrO_4^- з комбінованих розчинів: при напрузі 20 В вдається знизити вміст токсичних компонентів до рівня ГДК.

Ключові слова: аніонообмінна смола, гідратовані оксиди багатовалентних металів, наночастинок, іонний обмін, електромембранне розділення.

SUMMARY

Kolomiets Y.O. Morphological features and sorption properties of anion-exchange polymer-inorganic composites containing hydrated oxides of polyvalent metals. – Qualification scientific work on manuscript copyright.

Thesis for scientific degree of Candidate of Chemical Sciences in the speciality 02.04.00 “Physical Chemistry” (10.102 – Chemistry). – V.I. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

The work is devoted to solving an important scientific problem and to determine the influence of the morphological features of incorporated particles of hydrated oxides of polyvalent metals on the sorption and electrically conducting properties of composites based on anion-exchange polymer. Composites containing non-aggregated nanoparticles were found to exhibit an increased affinity for the toxic anions HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) compared to the individual components, these ionites are also characterized by high mobility of the adsorbed ions. It is proposed to use such ion exchangers to remove toxic anionic components from dilute solutions using both traditional ion exchange and electromembrane separation.

A theoretical approach has been developed and experimentally verified to allow directional control of the size of incorporated particles in porous bases. The Ostwald-Freundlich equation was adapted to the precipitation of hydrated oxides of polyvalent metals in anion-exchange polymer bases. Using this approach, both non-aggregated ionic nanoparticles located in hydrophilic pores and their aggregates occupying hydrophobic pores can be obtained. The determinants of particle size are found to be the solubility of the modifier, the salt concentration of the metal and the precipitant, as well as temperature. Non-aggregated nanoparticles (3-6 nm), which are stabilized by the walls of the hydrophilic pores of the polymer,

are formed during the deposition of the least soluble hydrated zirconium oxides (HOZ) and the state. With the simultaneous deposition of two-phase formation: particles of less soluble hydrated oxide are inside the particles more soluble.

It is shown that the method of small-angle X-ray scattering can only be used to study the polymer base. The experimental verification of the approach was performed using the TEM method. It is established that the smallest primordial particles form the least soluble HOZ and hydrated oxides of stanum (HOS). Such particles are in the polymer matrix only in the non-aggregated form (for example HOZ) or partially aggregated (for example HOS). In the case of the most soluble hydrated oxides of titanium (HOT) and hydrated oxides of ferum (HOF), nanoparticle aggregates are formed.

With the deposition of two modifiers, the nanoparticle aggregates are formed. In this case, the particles of the less soluble component are inside the more soluble. The existence of anion-exchange polymer of two-phase formations was confirmed by IR spectroscopy.

Using the porometric method, it was found that the non-aggregated nanoparticles block the hydrophilic pores of the polymer base, which leads to the transformation of the porous structure of the polymer. This reduces the contribution to the overall porosity of hydrophilic pores, the size of which is 2-4 nm. The blocking leads to the transformation of the porous structure of the polymer, which undoubtedly affects the functional properties of the composites. The blocking is the reason for the transformation of the porous polymer structure, which undoubtedly affects the functional properties of the composites. increase in the rate of transfer of counterions: the electrical conductivity of Cl-substituted form of unmodified resin is $0.01 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$, and of a composite containing HOZ – $0.038 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$. The diffusion coefficients of HCrO_4^- ions, determined by the electromembrane method, reach $1.84 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (for the original resin) and $4.12 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (for the composite).

In an organic solvent (water-glycerol mixture), the polymer base is reorganized, which is confirmed by TEM methods, low-angle X-ray scattering,

reference contact porometry, and ^{23}Na NMR spectroscopy (for example, polymer cation exchanger). This is probably due to the adsorption of the organic matter on the hydrophobic sections of the polymer. On the other hand, reorganization is possible by increasing the electrostatic repulsion of the functional groups of the polymer due to the lower dielectric constant of the solvent compared to water. The reorganization is to increase microporosity, as well as to reduce the size of clusters and gap gaps.

When precipitated from an organic solvent, dendritic aggregates of HS are formed, which are probably located in the inter-gel intervals. Because the polymer particles are osmotic centers, such aggregates compress hydrophilic pores, which can lead to the formation of selective sorption centers. This is addressed in the next section.

The highest modifier content in the polymer can only be achieved when the nanoparticles are deposited as aggregates. Hydrogen oxides of polyvalent metals occupy a special place in HOS, since this modifier is precipitated from anionic complexes that are adsorbed by the polymeric ion exchanger by the ion exchange mechanism. In the case of the formation of dendritic aggregates of HS modifier content is highest. The smallest amount of modifier in the polymer can be obtained in the formation of unaggregated HOZ nanoparticles: their deposition is possible only from invariably sorbed electrolyte in hydrophilic pores. If such an electrolyte is not removed from the hydrophobic pores prior to deposition, large agglomerates of several microns in size are formed.

Ionites containing globular aggregates in hydrophobic pores have been found to exhibit an increase of 1-2 orders of magnitude of the HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) ions by 1-2 orders of magnitude in the range of pH 2-10 in comparison with the composite components: for modified resins these values reach 1000-15 . This is explained from the standpoint 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.

Based on the results obtained, we can identify the main directions of influence of the inorganic component on the sorption properties of ion-exchange resins. The first direction is related to the increase in the amount of modifier in the polymer, which is achieved by deposition of aggregated nanoparticles. The second direction is the transformation of the porous structure of the polymer component. The transformation is to reduce the contribution of hydrophilic pores to the overall porosity due to the non-aggregated nanoparticles (effect on ion transfer rate). On the other hand, additional micropores in the polymer component, which are formed under the influence of dendritic aggregates in hydrophobic pores, can serve as centers of selective sorption.

Non-aggregated nanoparticle modified composites exhibit increased affinity for HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) anions: for example, for a material containing hydrated state oxide nanoparticles, the partition coefficient increases from 400-1000 (unmodified resin) to 1800-2500 concentrations of As (V) in a solution of 50 mg dm^{-3} . The greatest increase in sorption capacity is observed at pH 3 in the presence of excess NO_3^- ions.

The example of sorption of HCrO_4^- ions shows that the globular aggregates formed during the co-precipitation of HOS and HOF cause a slight increase in the partition coefficients in the low concentration range compared to the ionite containing the non-aggregated nanoparticles. In the region of high concentrations, the difference between these ionites is offset. The example of sorption of HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) ions shows that high values of the partition coefficients are achieved with a lower content of unaggregated HOZ nanoparticles compared to the ionite containing globular HOZ and HOF aggregates.

Due to the compression of dendritic aggregates of hydrophilic pores, additional centers of selective sorption of anions are formed: the ratio of the capacities of the composite and the unmodified resin exceeds 3 at an initial concentration of arsenic-containing ions of 50 mg dm^{-3} at 70-times excess of Cl^-

ions. The confirmation of the formation of such centers is the correspondence of the sorption isotherms of the Dubinin-Radushkevich model.

Based on impedance spectroscopy data, it is shown that dendritic aggregates form additional charge transfer directions in hydrophobic pores. This is evidenced by the linear dependence of the conductivity on the concentration of mobile charge carriers and its extrapolation to zero concentration. At the same time, globular units reduce the electrical conductivity.

It is recommended that ionites containing non-aggregated nanoparticles and dendritic aggregates are used to purify water from As (V) impurities. The breakthrough capacity for these ionites was 0.15 – 0.02 and 0.25 ± 0.04 mmol cm⁻³, respectively, and the final As (V) concentration did not exceed the MPC. Ion exchange water treatment does not cause turbidity. It is shown that, unlike unmodified resin, the ionites are completely regenerated by an alkaline solution and can be reused. The composites can also be used for the electrodeionisation 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 MPC.

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

**Список публікацій здобувача за темою дисертації,
в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. **Коломиец 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) / **Коломиец Е. А.**, Мальцева Т. В., Беляков В. Н., Пальчик А. В., Стефаняк Н. В. // Укр. Хим. Журн. – 2014. – Т. 80, № 10. – С. 81-84.
2. **Коломиец Е. А.** Сорбция анионов мышьяка (V) композиционными органо-неорганическими материалами на основе анионита Dowex SBR-P, содержащими оксиды циркония (IV) и железа (III) / **Коломиец Е. А.**, Беляков В. Н., Пальчик А. В., Андрусихина И. М. // Укр. Хим. Журн. – 2015. – Т. 81, № 9. – С. 25-29.
3. **Коломиец Е. А.** Адсорбция мышьяка гибридными анионитами на основе оксигидрата титана / **Коломиец 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.
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., **Коломиец Е. А.**, Василюк С. Л. // Химия и технология воды. – 2017. – Т.39, № 4. – С. 386-396.
5. **Kolomiyets 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 / **Kolomiyets 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.
6. **Коломієць Є. О.** Органо-неорганічні іоніти 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.

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.

Публікації,

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

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. **Kolomiets E. A.** Ionic conductivity of granulated organic-inorganic ion-exchangers // **Kolomiets 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. **Kolomiets Ye.** Sorption of arsenate-anions by composites based on strongly basic ion exchange resin modified with hydrated oxides of zirconium and iron / **Kolomiets 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-неорганічні 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-неорганічні 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 : Х Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів, 21-22 березня 2019 : збірка тез доповідей. – Одеса, Україна, 2019. – С. 131.

ЗМІСТ

Перелік символів та скорочень	19
Вступ	23
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ. ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ РОЗДІЛЕННЯ	31
1.1 Структура повітряно-сухих іонообмінних матеріалів	31
1.2. Структура гідратованих іонообмінних полімерів	33
1.3. Тиск набухання в полімерних іонообмінних матеріалах	36
1.4. Органо-неорганічні іонообмінні матеріали та їх складові	38
1.5 Еволюція електропровідності полімер-неорганічних композитів	40
1.6 Перенос іонів в фазі композитів під впливом градієнту концентрації	44
1.7 Арсен- та хромвмісні аніони: поява у джерелах водопостачання та сорбційне вилучення	46
1.8 Електродеіонізаційне вилучення токсичних аніонів з розбавлених розчинів	52
1.9 Іонний обмін для комплексної переробки молочної сироватки	54
1.10 Висновки та постановка задач	55
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	58
2.1 Обґрунтування мети і завдань досліджень	58
2.2 Реактиви та матеріали	59
2.3 Синтез органо-неорганічних іонітів	60
2.4 Характеризація органо-неорганічних іонітів	62
2.4.1 Електронна мікроскопія	62
2.4.2 Порометрія та малокутове розсіювання рентгенівських променів	63
2.4.3 Рентгенофазовий аналіз, термогравіметрія, ІЧ та ЯМР спектроскопія	64
2.5 Дослідження електропровідності	65
2.6 Дослідження сорбції у статичних умовах	66

2.7 Сорбція у динамічних умовах	67
2.8 Електро мембранна регенерація сорбентів та електродеіонізація розбавлених розчинів	68
2.9 Висновки до розділу 2	70
РОЗДІЛ 3. ЦІЛЕСПРЯМОВАНЕ РЕГУЛЮВАННЯ СТАНУ ТА РОЗМІРУ НЕОРГАНІЧНИХ ЧАСТИНОК У ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ	71
3.1 Осадження амфотерних іонітів в аніонообмінній полімерній матриці	71
3.1.1 Теоретичний підхід	71
3.1.2 Експериментальне підтвердження закономірностей осадження гідратованих оксидів металів в аніонообмінному полімері	75
3.2 Осадження двокомпонентного модифікатору	84
3.3 Пориста структура полімерного іоніту та композитів, модифікованих неагрегованими наночастинками ГЦ	88
3.4 Застосування методу малокутового розсіювання рентгенівських променів для вивчення полімерного іоніту та композиту, модифікованого наночастинками ГЦ	93
3.5 Особливості формування частинок гідратованих оксидів у середовищі, що містить органічний розчинник	94
3.6 Еволюція вмісту модифікатору у полімері	100
3.7 Висновки до розділу 3	102
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ІНКОРПОРОВАНИХ ЧАСТИНОК НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІТІВ НА СОРБЦІЙНІ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ	105
4.1 Неорганічні іоніти	105
4.2. Композити, які містять агреговані наночастинки у гідрофобних мезопорах	107
4.3 Розвиток поверхні неорганічної складової. Вплив локалізації частинок модифікатору на сорбційні властивості іонітів	117

4.4	Питома електропровідність іонів, які містять неагреговані наночастинки	125
4.5.	Іоніти, які містять дендритні та глобулярні агрегати	133
4.6.	Висновки до розділу 4	137
РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІТІВ		139
5.1	Вилучення токсичних аніонів із розбавлених розчинів у динамічному режимі	139
5.2	Регенерація іоніту, модифікованого неагрегованими наночастинками ГЦ	145
5.3	Електромембранне вилучення іонів HCrO_4^- з розбавлених розчинів	147
5.4	Переробка нанофільтраційного пермеату молочної сироватки	150
5.5	Висновки до розділу 5	153
Висновки		155
Список використаних джерел		158
Додаток А. Розчинність гідратованих оксидів. стан іонів багатовалентних металів у розчинах		175
Додаток Б. Стан іонів, які містять As(V) та Cr(VI) , у водних розчинах		182
Додаток В. Список публікацій за темою дисертації		184

ПЕРЕЛІК СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

Латинські символи

Символ	Величина	Розмірність
A	сорбційна ємність	ммоль г^{-1} , або моль м^{-3} , або ммоль см^{-3} , або мг г^{-1}
A_{DR}	константа Дубініна-Радушкевича, що відповідає повному заповненню мікропор	ммоль г^{-1}
A_M	константа Ленгмюра (ємність моношару)	мг г^{-1}
A_∞	рівноважна сорбційна ємність	мг г^{-1}
a	активність	моль дм^{-3}
	емпіричний коефіцієнт	моль с^{-1}
b	емпіричний коефіцієнт	.безрозмірний
C	концентрація	моль дм^{-3}
D	коефіцієнт дифузії	$\text{м}^2\text{с}^{-1}$
d	діаметр гранул	м
E	константа Дубініна-Радушкевича, що відповідає енергії сорбції	Дж
F	Стала Фарадея	Кл моль $^{-1}$
i	густина струму	А м^{-2}
K	константа протонування або дисоціації	моль дм^{-3}
K_L	константа Ленгмюра, що відображає енергію взаємодії з поверхнею	см^3 моль $^{-1}$
K_2	константа рівноваги реакції псевдодругого порядку	г $\text{мг}^{-1}\text{с}^{-1}$

Символ	Величина	Розмірність
L	відстань між функціональними групами	м
l	товщина шару іоніту	м
m	масова доля неорганічної складової	безрозмірна або мас. %
	або маса	г
N	потік	моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$
n	кількість іонів	моль
	або кількість молекул H_2O	безрозмірна
P	тиск пари	Па
P_s	тиск насиченої пари	Па
q	заряд електрону	Кл
	або хвильовий вектор	нм^{-1}
R	універсальна газова стала	Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$
r	радіус	м або нм
S	питома поверхня	$\text{м}^2 \text{г}^{-1}$
S_m	геометрична поверхня мембрани	м^2
U	напруга	В
V	об'єм або питомий об'єм	м^3 або $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$
V_m	молярний об'єм	$\text{м}^3 \text{моль}^{-1}$
$v_{\text{H}_2\text{O}}$	парціальний мольний об'єм	$\text{см}^3 \text{моль}^{-1}$
Y'	дійсна складова адмітансу	Ом^{-1}
z	зарядове число	безрозмірне

Грецькі символи

Символ	Величина	Розмірність
α	ступень дисоціації	безрозмірна
	або співвідношення об'ємів гідрофільних та гідрофобних пор	безрозмірне
β	фактор форми	безрозмірний
γ	співвідношення об'ємів каналів та кластерів	безрозмірне
δ	хімічний зсув	м.д.
θ	кут ковзання - додатковий кут до кута падіння	град
$\bar{\kappa}$	електропровідність іоніту	Ом ⁻¹ м ⁻¹
ν	хвильове число	см ⁻¹
$\bar{\nu}$	швидкість руху внутрішньопорової рідини	м с ⁻¹
π	тиск набухання	Па
σ	поверхневий натяг	Н м ⁻¹
τ	час	с або год
φ	кут змочування	град

Скорочення

ГДК – гранично допустима концентрація;

ГС – гідратований діоксид стануму;

ГТ – гідратований діоксид титану;

ГФ – гідратований оксид феруму;

ГФТ – гідрофосфат титану;

ГФЦ – гідрофосфат цирконію;

ГЦ – гідратований діоксид цирконію;

ОМФ – одиниця мутності за формазином;

ДВБ – дивінілбензол;

ПВДФ – полівініліденфторид;

ППІ – поліпіррол;

ППО – полі(2, 6-диметил-1, 4-феніленоксид);

ПСК – полісурм'яна кислота;

ПФМ – перфторована мембрана.

ВСТУП

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 компоненту 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 зловбоденною 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 побутових 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 протионів 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-Фрейдліха, 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-Радушкевича.

– 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 (катионообмінних 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 термогравіметрії – к. х. н., ст. н. с. О. Г. Дзязько (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) та к. х. н., ст. н. с. Л. І. Железної (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 симпозіумі 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.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ. ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ РОЗДІЛЕННЯ

У цьому підрозділі наведено огляд літературних джерел, які стосуються полімер-неорганічних іонообмінних матеріалів (іонітів та мембран): пористої структури на нано- та мікрорівнях власне іонообмінних полімерів (як сухих, так і гідратованих), а також впливу інкорпорованих частинок неорганічних іонітів на пористість та функціональні властивості композитів. Літературні дані стосуються, здебільшого, електропровідних іонообмінних мембран, оскільки актуальною є проблема створення твердих протонпровідних електролітів для низькотемпературних паливних елементів. Доцільність цієї інформації обумовлена тим, що пориста структура іонітів та мембран є аналогічною. Варто зазначити, що деякі іонообмінні мембрани, наприклад, МК-40 та МА-40 (Щекіноазот, РФ) виготовлені на основі іонообмінних смол. В огляді містяться відомості й щодо композиційних іонітів на основі іонообмінних смол. Оскільки композиційні іоніти, які розглядаються в даній роботі, призначені для видалення арсенат- та хромат аніонів, в огляді міститься інформація щодо сорбції цих токсичних компонентів на органо-неорганічних іонітах різного типу. Відзначається, що видалення вказаних іонів з водних розчинів є можливим і при застосуванні іонного обміну у поєднанні з електродіалізом. Зазначається також, що іонний обмін може бути застосований не тільки для видалення токсичних іонів з води, але й речовин біогенного походження, які застосовуються, наприклад, у харчовій промисловості.

1.1 Структура повітряно-сухих іонообмінних матеріалів

Сухі іонообмінні матеріали містять неоднорідності різного розміру, які утворюються при синтезі полімеру [1-5]. Як теоретично доведено Ейзенбергом [1], диполь-дипольна взаємодія між іонними парами

(фіксований іон - протиіон) призводить до формування мультиплету (кластеру), що містять за різними оцінками 2-8 іонних пар [1, 6]. Нанорозмірні неоднорідності у сухих полімерах були визначені за допомогою методу малокутового розсіяння рентгенівських променів або нейтронів [7-10]. Як правило, на кривих розсіяння спостерігаються два піки при $0.01-0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Це свідчить про те, що розмір менших неоднорідностей становить декілька нанометрів, а більших – декілька десятків нанометрів. Найменші неоднорідності являють собою кластери, а більші пов'язані з кристалічністю (чим більша кристалічність, тим більш вираженим є максимум) [9]. Нанорозмірні неоднорідності можуть бути візуалізовані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). У цьому випадку протиіони H^+ або OH^- мають бути частково заміщені відповідно катіонами перехідного металу або аніонами, які містять такий метал [11]. Неоднорідності, що пов'язані з кристалічністю, мають бути відтінені інкорпорованими неорганічними частинками. Ці утворення можна спостерігати на зображеннях, отриманих методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

Для досліджень повітряно-сухих іонообмінних полімерів застосовано методи ртутної порометрії та капілярної конденсації (метод адсорбції азоту) [12-14]. Згідно отриманих результатів, мікро- та мезопори у таких матеріалах практично відсутні. Проте для макропористих смол знайдено досить великий об'єм мікро - та мезопор (близько $0,2 \text{ см}^3\text{г}^{-1}$) [15, 16]. Можливо, це пов'язано з більшою доступністю склоподібних областей полімеру у макропористих смолах. У випадку гелевих матеріалів ці ділянки є практично недоступними для адсорбату.

Якщо для повітряно-сухих іонообмінних полімерів пориста структура на нанорівні практично відсутня, то при контакті таких матеріалів з водою або іншим полярним розчинником відбувається її формування. З практичної точки зору важливою є мікро- та мезопористість, оскільки саме такі пори визначають функціональні властивості полімерних іонітів та мембран.

Пористу структуру, яка формується при набуханні полімерів, розглянуто у наступному підрозділі.

1.2. Структура гідратованих іонообмінних полімерів

На початку 80-х років Хсу та Гірке запропонували кластерно-каналъну модель, яка адекватно описує структуру гідратованих іонообмінних матеріалів (рис. 1). Незважаючи на певний критицизм та альтернативні підходи [17-19], систематизовані у [20], модель Хсу та Гірке є загальноприйнятою вже багато років як концептуальна основа для інтерпретації функціональних властивостей мембран типу Nafion, особливо для моделювання переносу іонів та води.

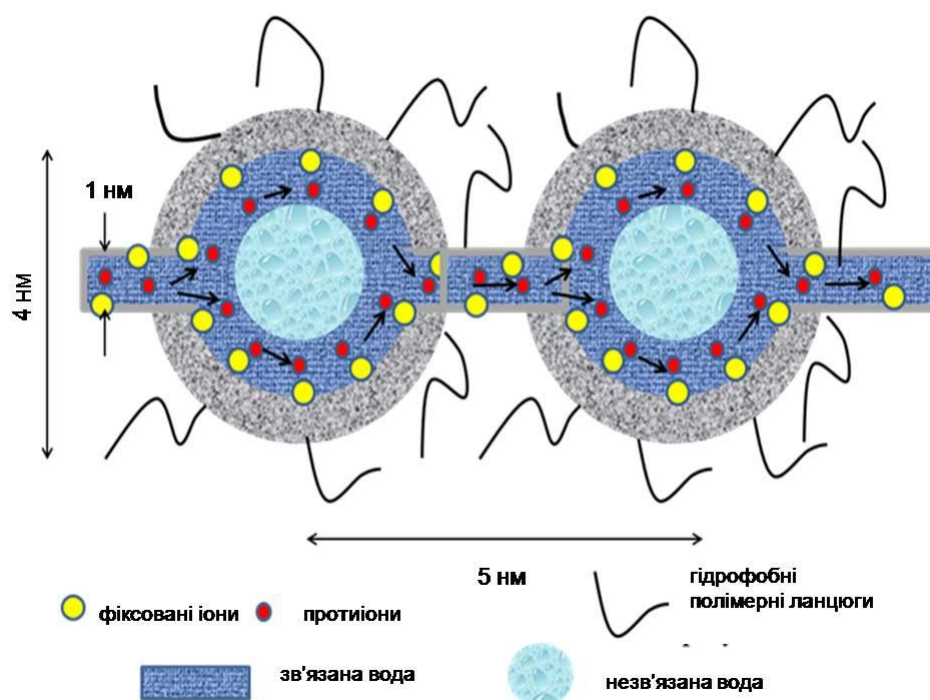


Рисунок 1 – Кластерно-каналъна модель іонообмінних матеріалів.

Кластерно-каналъна модель набула подальшого розвитку. Розроблено підходи, які передбачають наявність паралельних кластерно-каналъних траекторій [21], а також агломерацію кластерів [9]. Підхід Хсу-Гірке було застосовано не лише для гомогенних мембран на основі фторвуглецевих

полімерів, але також й до інших іонообмінних матеріалів, таких як іонообмінні смоли та гетерогенні мембрани [22-26].

Кластери та канали містять зв'язану воду (гідратні оболонки фіксованих іонів, тобто функціональних груп, та коіонів), яка локалізована біля стінок пор. Товщина шару зв'язаної води становить 1.5 нм [24]. Центр кластерів заповнений незв'язаною водою. Перенос іонів у зв'язаній воді відбувається набагато повільніше ніж у незв'язаній, де рухливість іонів є такою ж, як і у водному розчині. Зв'язана вода у кластерах уповільнює перенос іонів, таким чином, рідину у цих порах інколи відносять до пограничної. Рухливість іонів у цих порах є меншою, ніж у водному розчині, проте вищою, ніж у зв'язаній воді. Іншими словами, розмір кластерів, а також співвідношення об'ємів кластерів та каналів визначають швидкість переносу іонів.

Тим не менш, ця точка зору знаходиться у протиріччі з [27]. Згідно підходу, який пропонується авторами цієї роботи, перенос іонів відбувається у водному розчині, локалізованому в кластерно-канальній системі, де розподіл проти- та коіонів є нерівномірним. Наприклад, у випадку катіоніту, такий розподіл зумовлено негативним зарядом стінок пор, який досягається за рахунок фіксованих іонів. Негативний заряд компенсується позитивно зарядженими протиіонами. Товщина дебаївського подвійного електричного шару становить приблизно 1 нм. Із цього шару виключені аніони та неполярні молекули. Коли матеріал знаходиться у контакті з достатньо концентрованим розчином, електронейтральний розчин є локалізованим у центрі пори (такий розчин містить еквівалентні концентрації катіонів та аніонів). Електрична провідність іонообмінного матеріалу визначається переважно переносом протиіонів у дебаївському шарі уздовж стінок пор. Коіони та неполярні молекули рухаються у розчині в центрі пори.

Якщо іоніт знаходиться у контакті з низькоконцентрованим розчином або з чистою водою, дифузні складові внутрішньопорових подвійних електричних шарів є перекритими. Іншими словами, іони можуть рухатися не

лише уздовж стінок кластерів, але й у незв'язаній воді через центри цих пор. У цьому випадку, співвідношення об'ємів кластерів та каналів відіграє ключову роль, оскільки рухливість іонів у зв'язаній та незв'язаній воді є різною. Однак, підхід [27] є важливим для іонообмінних мембран, які використовуються для електродіалізу, оскільки принаймі одна сторона мембрани знаходиться в контакті з достатньо концентрованим розчином.

Окрім транспортних пор, пориста структура набряклих іонообмінних матеріалів включає також міжгелеві проміжки, які формуються пучками гідрофобних фрагментів полімерних ланцюгів. Іншими елементами пористої структури є макропори, які наявні й у повітряно-сухому полімері. Ці пори відносяться до дефектів структури. У деяких випадках вони спрямовано формуються в процесі синтезу (макропористі іонообмінні смоли). Гетерогенним мембранам притаманні також пори, розмір яких досягає декількох десятків мікрон. Вони являють собою порожнини між іонообмінною складовою та зв'язуючим. Всі ці пори можуть бути заповнені нейтральним розчином. Як знайдено з вимірювань електричної провідності, внесок до переносу заряду іонів нейтрального розчину є вкрай незначним [24]. Це зумовлює селективність іонообмінних мембран лише до катіонів або лише до аніонів. Як показано теоретично, число переносу заряджених частинок відповідає внеску кластерів та каналів (долі об'єму) до загальної пористості [28]. Об'єм пор, радіус (r) яких є меншим ніж 10 нм, визначає зарядову селективність мембран. Експериментальне підтвердження цієї гіпотези наведено у [14].

Складна пориста структура іонообмінних полімерів зумовлює формування неорганічних частинок у тих або інших порах. В залежності від розташування частинок, вони здатні безпосередньо або опосередковано впливати на перенос іонів. Слід зазначити, що інкорпоровані частинки містять дисоційовані іонообмінні групи, які є додатковими осмотичними центрами, а отже впливають на тиск набухання іонообмінних матеріалів, що є важливим чинником, який визначає пористу структуру полімерів.

1.3 Тиск набухання в полімерних іонообмінних матеріалах

Як показано Гельферихом [29], осмотична теорія набухання передбачає наявність концентрованого електроліту у транспортних порах (в основному, протиіонів), коли іонообмінний матеріал знаходиться у контакті навіть із чистою водою. “Розчин” є схильним до розведення. У цьому випадку дебаївські шари у кластерах є перекритими, таким чином, всі транспортні пори заповнені “розчином”.

В рамках макроскопічної моделі, тенденція “розчину” до розведення розглядається з позиції різниці осмотичних тисків рідини в об’ємі іонообмінного матеріалу та поза ним (моделі Глюкауфа та Грегора, які детально викладені у монографії [29]). Стверджується, що осмотичний тиск в іонообмінному матеріалі є вищим, ніж зовнішній тиск, якщо іоніт або мембрана урівноважені з розчинником або його паром. Різниця між тисками відповідає тиску набухання (π). Цей параметр є характерним для полімерних іонообмінних матеріалів, які змінюють свій об’єм при набуханні. Таким чином, величину π не можна відносити до тиску набухання гелю в об’ємі, який обмежений жорсткими стінками ємності, як у випадку полімерів [30]. Коли вміст води в іоніті підвищується, осмотичний тиск знижується у відповідності з рівнянням [29]:

$$\pi v_{H_2O} = -RT \ln a_{H_2O}, \quad (1)$$

де a_{H_2O} – активність води в іоніті (цей термодинамічний параметр відноситься до незв’язаної води), R – універсальна газова стала, T – температура, v_{H_2O} – парціальний мольний об’єм води. Зовні гранул або мембран, $a_{H_2O} = 1$, а в об’ємі – $a_{H_2O} < 1$ (цю величину розраховано у [31]).

Одночасно з підвищенням вмісту води в іоніті зростає тиск зі сторони еластичних стінок пор. Величина цього тиску може бути розрахована кількісно, наприклад, в рамках теорії Флорі-Рейнера [32]. Набухання припиняється, коли цей тиск та осмотичний тиск стають рівними. Величина

π , яка відповідає вмісту води у різних зразках аналогічного складу (тиск набухання в одному з них є відомим), розраховують як [29]:

$$RT \ln(P' / P'') = (\pi' - \pi'')v_{H_2O}, \quad (2)$$

де P – тиск пару, штрихи відносяться до зразків з відомим та невідомим тиском набухання. Як приклад, на рис 2 наведено залежності тиску набухання від співвідношення P/P_s (тут P_s – тиск насиченого пару) зразків сильнокислотних гелевих смол Dowex із різним вмістом зшиваючого агента (дивінілбензолу, ДВБ). Ізотерми адсорбції води зсунуті у бік більшого вмісту води для іонітів із меншим ступенем зшивки.

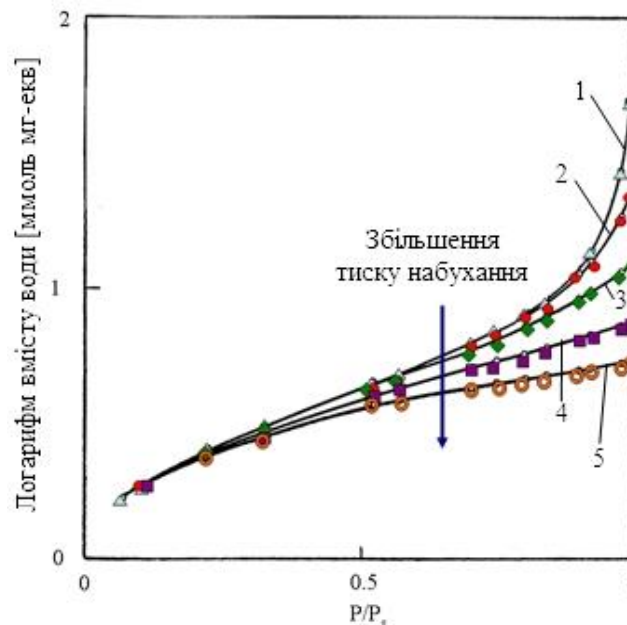


Рисунок 2 – Ізотерми адсорбції води для гелевих сильнокислотних катіонітів Dowex, які містять різну кількість ДВБ (за даними [29]).

Вміст ДВБ: 1 – 2%, 2 – 4%, 3 – 8%, 4 – 16%, 5 – 24%,

Дані рис. 2 свідчать про вищий осмотичний тиск для сильнозшитих смол у порівнянні із слабкозшитими (для мембрани Nafion знайдено вищий тиск ніж для іоніту, який містить 8% ДВБ [33]). Величину π можна оцінити шляхом порівняння ізотерм при $0 \ll P/P_s < 1$ із використанням даних тиску

набухання для іонітів з різним вмістом ДВБ [29]. Вміст води у різних зразках повинен бути однаковим.

Безумовно, введення неорганічного іоніту до полімеру призводить до зміни тиску набухання, оскільки частинки містять додаткові осмотично активні центри (фіксовані іони та протиіонів модифікатору). Це, безперечно, впливає на тиск набухання, який визначається за теорією Грегора, і, відповідно, на пористу структуру полімерної складової композитів. Варто зазначити, що органо-неорганічні іоніти являють собою не тільки заздалегідь сформовані полімери, до яких інкорпоровано неорганічні частинки, але й матеріали інших типів, які розглянуто далі.

1.4 Органо-неорганічні іонообмінні матеріали та їх складові

В залежності від розташування частинок неорганічної складової у тих або інших елементах структури іонообмінного полімеру, органо-неорганічні іонообмінні матеріали можна підрозділити на два класи [34, 35]. До класу I відносяться матеріали, компоненти яких поєднані між собою сильними ковалентними або координаційними зв'язками. У цьому випадку, неорганічні фрагменти можуть бути вбудованими до основного полімерного ланцюга або привитими до нього (рис. 3). У матеріалах класу II неорганічні частинки або введено до полімеру, або органічна та неорганічна складові існують у формі наночастинок, які поєднані між собою слабкими зв'язками (водневими, ван дер Ваальса, π - π , або електростатичною взаємодією).

Ряд методів, які використовуються для синтезу органо-неорганічних композитів, наведені у [34 - 37]. До таких методів відносяться (i) змішування органічного та неорганічного компонентів, (ii) введення неорганічних частинок до заздалегідь сформованого полімеру, (iii) золь-гель метод, (iv) прищеплення неорганічних фрагментів до полімерного ланцюга або органічних – до неорганічної поверхні, (v) пошарова самоорганізація. Принципово можливі способи одержання мембран полягають у введенні неорганічних частинок до заздалегідь сформованого полімеру або лиття

(casting) мембран із розчину полімеру, у якому дисперговані неорганічні частинки. З практичної точки зору найбільш важливим методом є введення неорганічних частинок до заздалегідь сформованого полімеру, оскільки отримані таким чином композити характеризуються підвищеною гідролітичною, хімічною та механічною стійкістю.

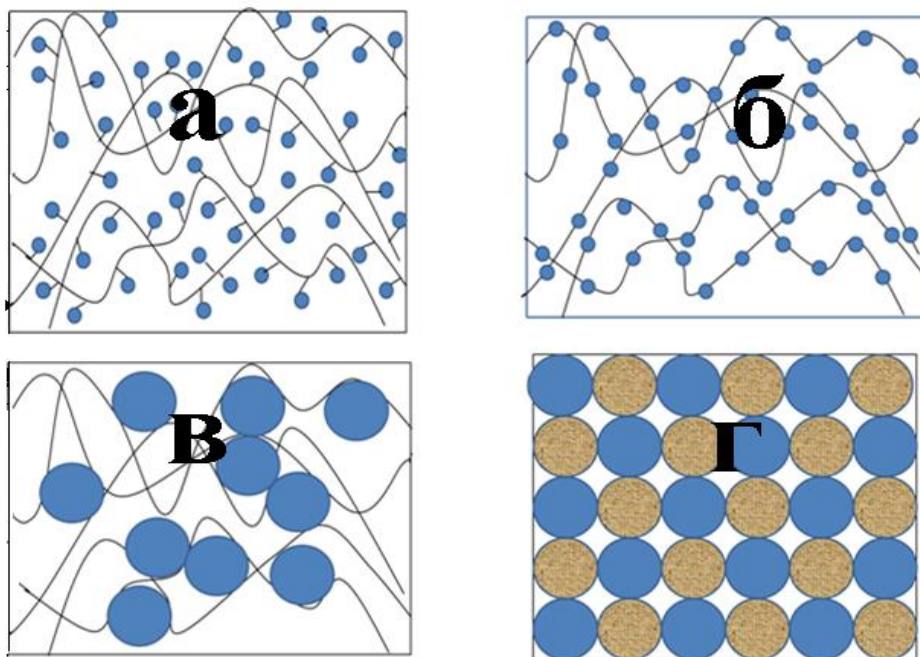


Рисунок 3 – Органо-неорганічні матеріали класів I (а, б) та II (в, г).

Варто зазначити, що неорганічні частинки можуть бути осаджені у полімері як з розчину, так і із золю. Золь-гель композиційні матеріали є дуже цікавими саме з наукової точки зору, оскільки вони характеризуються ієрархічною будовою неорганічної складової у фазі полімеру [38, 39].

Для створення композиційних матеріалів використовують ряд неорганічних сполук, які характеризуються іонообмінними властивостями. До таких сполук відносяться фосфорвмісні солі та гідратовані оксиди багатовалентних металів, силікагелю, гетерополікислот, полісурм'яної кислоти, природні глинисті мінерали. До органічної складової слід віднести стиролдивінілбензол, поліанілін, поліетеретеркетон, перфторовані полімери та інші матеріали. Використовують навіть полімери біогенного походження,

такі як целюлоза [40]. Для створення композитів застосовують також функціоналізовані наночастинки модифікатору [41].

Золь-гель метод застосовують для отримання оксидів або фосфатів багатовалентних елементів. Серед модифікаторів, найбільш розповсюдженими є гідрофосфат цирконію (ГФЦ) та силікагель. Це зумовлено доступністю та дешевизною вихідних реагентів для синтезу, простою процедурою одержання золей, а також малим розміром частинок у золях. Як правило, силікагель використовують для затримання води у полімерах за підвищених температур. Це важливо для композитів, які використовуються у паливних елементах. Область застосування ГФЦ є значно ширшою: цей неорганічний іоніт застосовується не лише для цих цілей, але й для виготовлення композитів, призначених для іонного обміну та електродіалізу. Гідрофосфат титану (ГФТ) використовують значно рідше, зважаючи на певні труднощі приготування золю, що обумовлено сильним гідролізом титанвмісних іонів. Тим не менш, застосовують золь-гель метод із використанням пропоксиду титану [42].

Безумовно, кількість інкорпорованої неорганічної складової впливає на функціональні властивості композитів. У літературі найбільш часто розглядається електропровідність іонообмінних мембран, оскільки вони використовуються для вирішення важливої задачі – створення низькотемпературних паливних елементів. Враховуючи ідентичність пористої структури полімерних іонообмінних мембран та іонітів, наявна в літературі інформація є важливою для з'ясування впливу неорганічної складової на транспорт носіїв заряду (протиіонів) у композитах. Перенос іонів визначає швидкість їх сорбції на іонітах.

1.5 Еволюція електропровідності полімер-неорганічних композитів

Цілком закономірним є те, що функціональні властивості композитів залежать від кількості неорганічного іоніту в полімері. Теоретично, залежність електричної провідності композиційних матеріалів від вмісту

модифікатору повинна відповідати теорії перколяції. Існує ряд підходів, які враховують об'ємну долю складових композиту, електричну провідність модифікатору та матриці, фактор форми інкорпорованих частинок, змочуваність неорганічної та полімерної складової [43]. Теорії пояснюють швидке зростання провідності після певної критичної величини вмісту модифікатора у полімерній матриці (порог перколяції). Залежність електропровідності від вмісту модифікатору можна розділити на 3 області (рис. 4а).

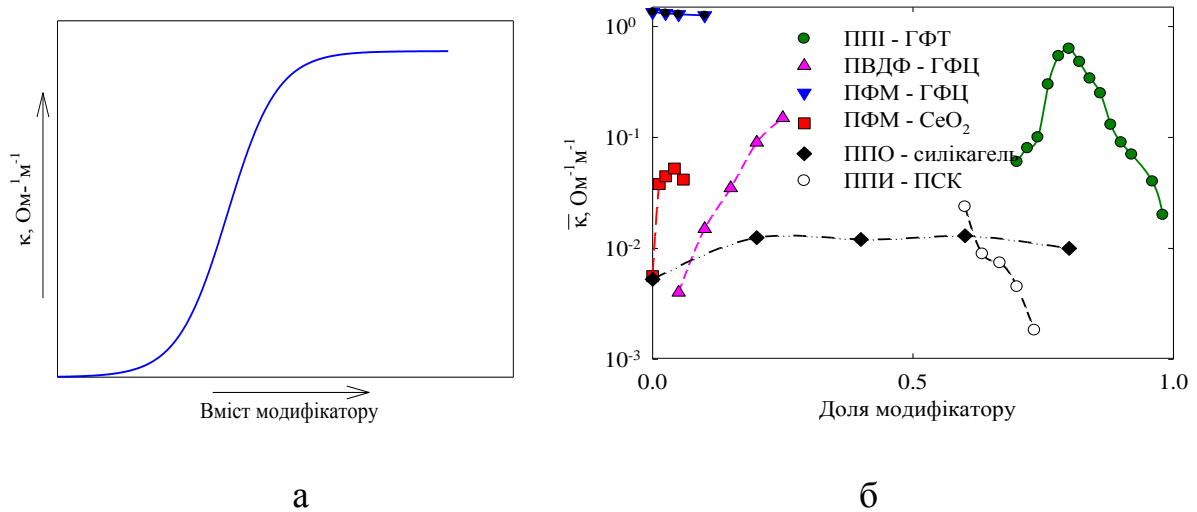


Рисунок 4 – Еволюція електричної провідності: теоретична [43] (а) та експериментальна (б) залежності цієї характеристики від вмісту неорганічної складової за даними [44-49]. Легенда: ППІ – поліпіррол, ПВДФ – полівініліденфторид, ПФМ – перфторована мембрана, ППО – полі(2, 6-диметил-1, 4-феніленоксид, ПСК – полісурм'яна кислота.

При низькому вмісті неорганічної складової, електропровідні частинки відокремлені одна від одної, тому провідність композиту близька до провідності матриці. Різке зростання провідності обумовлено формуванням суцільної провідної сітки наповнювача. При більшому вмісті модифікатору, його вплив на електропровідність композиту є незначним.

Порівняємо теоретичні (рис. 4а) та деякі експериментальні дані (рис. 4б). Дані лише для композитів на основі полівініліденфториду (ПВДФ) [44]

та полі(2, 6-діметил 1-1, 4-фенілендіоксиду) (ППО) [45], які містять похідну ГФЦ [46] та силікагель [47], є найбільш наближеними до перколяційної моделі. Стосовно композиту, який містить непровідний силікагель, високопровідний поліпіррол (ППП) може розглядатися як модифікатор неорганічної матриці [48]. У цьому випадку, залежність провідності композиту від вмісту модифікатора відповідає порогу перколяції.

Перфторована мембрана демонструє зниження провідності із збільшенням вмісту ГФЦ [47]. Криві для мембрани ППП-ГФТ [48] та перфорованої мембрани, модифікованої гідратованим діоксидом церію [49], проходять через максимум. Навпаки, крива для композиту на основі сильнокислотної іонообмінної смоли демонструє мінімум [50]. Таким чином, вказані композити не виявляють закономірностей, які передбачені теоріями перколяції. Це, вочевидь, обумовлено негомогенністю структури композитів.

Згідно Tong зі співавторами, зростання електропровідності катіонообмінної смоли зумовлено збільшенням вмісту неагрегованих наночастинок, а плато пов'язано з агрегатами [45]. Аналогічно [45], інкорпоровані наночастинок ГФЦ покращують електропровідність [50]. Навпаки, агрегати та агломерати зменшують провідність іонообмінної смоли після першого циклу модифікування [39, 50]. Подальше введення агломератів наночастинок призводить до збільшення електропровідності внаслідок розтягування транспортних пор [39]. Внесок до електропровідності протионів, які локалізовані у цих утвореннях, є вкрай незначним [39, 50]. Тим не менш, великі частинки впливають на перенос іонів опосередковано, такий вплив реалізується при трансформації пористої структури полімерної складової.

Muriithi та Loу дослідили композит ПФМ, який містить частинки силікагелю різної форми [50]. Найменші частинки (≈ 20 нм) підвищують електропровідність полімеру з 15 до 18 $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$, якщо відносна вологість становить 100 %. Великі частинки (до ≈ 230 нм) зменшують

електропровідність. При відносній вологості 50% ефект впливу розміру частинок на електропровідність не спостерігається.

Електропровідність композиційних мембран залежить також від форми інкорпорованих частинок. Вплив силікагелевих волокон на зменшення електропровідності сульфованого поліариленетерсульфону є більш вираженим у порівнянні з глобулярними частинками [51]. Однак, композит, який містить волокна, демонструє найменшу енергію активації та найменшу зміну об'єму при набуханні.

Морфологія частинок визначається кількістю неорганічної складової у реакційній суміші, як відзначають Osslander із співавторами [52]. Силікагелеві волокна формуються у полі(2,2'-метафенілен-5,5'-дібензамідазолі), якщо вміст тетрасилоксану у реакційній суміші становить 40%. Зростання вмісту неорганічної складової призводить до формування ізольованих глобулярних частинок. Деструкція композиту, який містить волокна, відбувається більш повільно, у порівнянні із композитом, модифікованим глобулярними частинками. Більш повільною є й дифузія метанолу у такому матеріалі. Проте не зафіксовано впливу форми частинок та кількості модифікатора на електропровідність композиту.

Підвищення вмісту TiO_2 [53] або силікагелю [54] у полімерних матрицях зменшує потік метанолу, а також протонну провідність композиційних мембран. Навпаки, вказані неорганічні компоненти, які функціоналізовані групами $-\text{SO}_3\text{H}$, підвищують електропровідність полімерів та пригнічують дифузію метанолу [53, 55]. Незважаючи на неоднозначний вплив неорганічних частинок на провідність полімерів, відзначається їх позитивна роль, що полягає у розширенні інтервалу робочих температур, які можуть досягати навіть 160°C [52, 55].

Отже, наявні відомості свідчать про неоднозначний вплив неорганічної складової на провідність композитів: при введенні певної кількості модифікатора до полімеру ця характеристика може як збільшуватися, так і зменшуватися.

Електропровідність визначається коефіцієнтами дифузії протиіонів – вони розраховуються на підставі саме цієї характеристики і не залежать від вмісту інших іонів в іонообмінному матеріалі. Коефіцієнти дифузії протиіонів, в свою чергу, визначають перенос іонів під дією градієнту концентрації в гранулах іоніту. Вони розраховуються на підставі даних, отриманих при дослідженні швидкості сорбції, і характеризують саме сорбент: чим більшими є ці величини, тим швидше відбуватиметься сорбція. Наявні в літературі відомості, які стосуються цього питання, розглянуто у наступному підрозділі.

1.6 Перенос іонів у фазі композитів під впливом градієнту концентрації

У випадку полімер-неорганічних композитів, швидкість сорбції визначається як полімерною, так і неорганічною складовими. Порядок величин коефіцієнтів дифузії двозарядних іонів становить 10^{-12} - 10^{-13} м²с⁻¹ для органо-неорганічних матеріалів (табл. 1).

Для іонообмінної смоли, що містить неагреговані наночастинки неорганічного іоніту, їх агрегати та агломерати, знайдено, що модифікатор пришвидшує перенос іонів Cd²⁺ у динамічному режимі [39] та уповільнює рух іонів Ni²⁺ – у статичному [56]. Останнє обумовлено гідролізом іонів Ni²⁺ в іонітв та їх комплексоутворенням з функціональними групами [57], проте така взаємодія не уповільнює перенос іонів Cd²⁺ [39, 58].

Інколи швидкість іонного обміну лімітується хімічною реакцією [29]. Проте у статичному режимі на швидкість переносу впливають коіони [57], отже, у динамічному режимі цілком можливо очікувати більш інтенсивного іонного транспорту.

Коефіцієнт дифузії іонів, які обмінюються, є одним з основних факторів, що впливають на швидкість іонного обміну у динамічному режимі [29]. Іншими факторами є обмінна ємність іоніту, його селективність та концентрація фіксованих іонів (дисоційованих функціональних груп).

Таблиця 1 – Коефіцієнти дифузії, які відповідають обміну двозарядних катіонів металу на H^+

Іоніт	\bar{d}^* , мкм	Іон	$\bar{D}_{I-II,eff}$, $m^2 c^{-1}$	Література
Поліамід + ГФЦ	125	Zn^{2+}	7.81×10^{-13}	[59]
		Pb^{2+}	1.17×10^{-12}	
		Cu^{2+}	4.88×10^{-13}	
Смола Dowex HCR-S + ГФЦ (агрегати, агломерати)	(530)*; 630 –	Ca^{2+}	$(4.31 \times 10^{-12})^*$; $1.22 \times 10^{-12} - 2.68 \times 10^{-12}$	[39]
	880	Ni^{2+}	$(2.32 \times 10^{-12})^*$; $5.30 \times 10^{-13} - 9.20 \times 10^{-13}$	[56]
Смола Dowex HCR-S + ГФЦ (неагреговані наночастинки, агрегати, агломерати)	(530)*; 660	Cd^{2+}	$(2.43 \times 10^{-11})^*$; $2.50 \times 10^{-11} - 4.34 \times 10^{-11}$	[58]
		Ni^{2+}	$(7.80 \times 10^{-12})^*$; $2.40 \times 10^{-12} - 5.50 \times 10^{-12}$	[48]
Полі-о-толуїдін + фосфат торію	125	Ca^{2+}	3.90×10^{-13}	[60] [†]
		Ba^{2+}	3.90×10^{-13}	
		Mn^{2+}	9.76×10^{-13}	
		Zn^{2+}	6.51×10^{-13}	
		Ni^{2+}	3.90×10^{-13}	
Поліанілін+ ГФЦ- ГФТ	125	Mg^{2+}	6.51×10^{-13}	[61] ²
		Ca^{2+}	4.88×10^{-13}	

Для композиту, який містить неагреговані наночастинки, притаманні більш високі обмінна ємність та коефіцієнт дифузії іонів Cd^{2+} [58]. При видаленні цих іонів з води, яка містить також іони жорсткості та органіку,

* Дані у дужках відносяться до немодифікованої смоли.

[†] Джерело містить лише вихідні експериментальні дані, аналіз яких дозволяє розрахувати коефіцієнти дифузії.

цей композит демонструє більш високу ємність до проскоку, ніж немодифікований полімер. Аналогічні результати отримано для композиту на основі макропористої смоли *D-001*, що містить частинки ГФЦ мікронних розмірів [15, 16].

Слід зазначити, що у літературі основну увагу приділено сорбційним властивостям катіонообмінних органо-неорганічних матеріалів, оскільки саме катіони багатьох металів є токсичними. Незважаючи на велику кількість публікацій, які стосуються органо-неорганічних композитів, відомості саме про матеріали на основі аніонообмінних смол є вкрай небагаточисельними та розрізненими. Слід зазначити, що такі матеріали є необхідними для вилучення токсичних аніонів з розчинів природного та техногенного походження. До таких аніонів відносяться аніони, які містять As(V) та Cr(VI). Далі наведено відомості про полімерні та неорганічні сорбенти, а також деякі органо-неорганічні композити для вилучення цих токсичних компонентів з водних розчинів.

1.7 Арсен- та хромвмісні аніони: поява у джерелах водопостачання та сорбційне вилучення

Вміст арсену у водоймах та підземних водах залежить від наявності природних та антропогенних джерел сполук цього елемента. До першого типу відносяться мінерали, поклади руд металів, геотермальні джерела, до другого – відходи гірничодобувної промисловості, деякі пестициди (арсеністий ангідрид, арсеновий ангідрид, арсеніти натрію та калію), продукти згоряння кам'яного вугілля, нафти, природного газу, продукти переробки сульфідних мінералів (наприклад, піриту) тощо [62]. До проміжного типу джерел арсенвмісних сполук відносяться шахтні води. Саме у підземних водах, що контактують з покладами порід, відзначається підвищений вміст сполук арсену [63, 64]. Відомо ≈ 190 мінералів, до складу кристалічної ґратки яких входить арсен, зокрема самородний арсен, геліофелліт, кузнєцовіт, екдеміт. У 600 мінералах вміст домішок арсену

перевищує 0.1%, а в 1300 мінералах – вище, ніж $1 \cdot 10^{-4}$ % [64-66]. Найбільш численні класи мінералів – арсенати, арсеніди та сульфіди. Тому підземні води територій, де розташовані родовища таких мінералів, характеризуються підвищеним вмістом арсену від 1 до 5 мг дм⁻³ [67].

Таким чином, забруднення арсеном підземних вод зумовлюється, як природними, так і антропогенними чинниками. Найбільшими джерелами арсену є арсенвмісні мінерали та руди металів. Розмивання природних покладів арсену ґрунтовими та артезіанськими водами призводить до підвищення його вмісту у джерелах питного водопостачання. Крім того, у районах з розвинутою промисловістю додаткове забруднення може відбуватися за рахунок промислових викидів.

Хромову кислоту часто використовують для гальванізації різних матеріалів хромом для отримання корозійно-стійкої поверхні [68]. Однак сполуки Cr (VI) викликають різноманітні хвороби, головним чином через їх підтверджений канцерогенний ефект [69]. Таким чином, вміст хроматів у промислових рідких відходах, особливо розбавлених розчинах, що викидаються у джерела водопостачання, має суворо контролюватися та регулюватися [70].

Передусім, для вилучення іонів $H_2AsO_4^-$ та $HAsO_4^{2-}$ з водних розчинів застосовують так звані low-cost сорбенти на основі природних матеріалів. Такі матеріали можуть використовуватися як у формі композитів, так і у первісному вигляді. Іншим шляхом їх отримання є застосування спеціальних прийомів для забезпечення розвинутої поверхні та значної сорбційної ємності. Таким прийомом може бути карбонізація, наприклад, харчової сировини або відходів харчової промисловості та сільськогосподарського виробництва. В результаті такої переробки отримують активоване вугілля.

В якості прикладу можна навести результати [71]. Вивчена залежність сорбції іонів хрому (VI) на яєчній шкаралупі, яка складається переважно з карбонату кальцію), від рН середовища, початкової концентрації, дозування твердої фази, часу контакту сорбенту та розчину, температури та деяких

інших умов. Визначено, що при 25° С за 90 хв. контакту розчину з яєчною шкаралупою видаляється 93% хромвмісних іонів (початкова концентрація Cr(VI) становила 35 мг дм⁻³ при масі сорбенту 3.5 г). Недоліком low-cost сорбентів є невелика питома поверхня (лише до декількох десятків м² г⁻¹) і, як наслідок, низька сорбційна ємність. Винятком слугує активоване вугілля, до його недоліків відноситься незадовільна механічна міцність, утруднена регенерація неорганічних іонів та значний внесок гідрофобної поверхні до величини загальної поверхні, адже сорбція на гідрофобних ділянках не відбувається. Недоліками всіх типів low-cost матеріалів є сильна залежність сорбційної ємності від рН розчину: оптимальні умови сорбції реалізуються у слабкокислому середовищі.

Сорбційні методи вилучення арсенвмісних аніонів з води передбачають застосування високоселективних сорбентів, серед яких найбільш широко застосовуються неорганічні матеріали: цеоліти, гетит (залізна руда), глини (зокрема каоліни), мангановий зелений пісок, червоний бокситовий шлам (побічний продукт виробництва глинозему за методом Байєра; містить 40-55% Fe₂O₃), активоване вугілля, гідратовані та зневоднені оксиди багатовалентних металів (гідратовані оксиди, в основному, аморфні, а їх термообробка, що супроводжується дегідратацією, призводить до кристалізації) [72-78]. На сорбцію арсенвмісних аніонів впливають їх концентрація та вміст конкуруючих іонів (сульфатів, нітратів, фосфатів тощо), а також рН середовища. Відповідно до [79-80], механізм сорбційного видалення із води іонів арсену є комплексним і включає іонний обмін, специфічну адсорбцію гідроксидними групами (фактично, утворення недисоційованих іонних пар), а також окислення-відновлення.

Численні дослідження використання оксиду титану та матеріалів з його вмістом доводять ефективність оксиду титану для видалення арсенат-йонів з води [81]. Оксид титану також проявляє високі сорбційні властивості щодо хромат-йонів [82]. Гідратований оксид олова (VI), особливо у вигляді нано- та мікрочастинок, може бути використаний як перспективний сорбент для

видалення чи концентрування сполук хрому [83]. Окремі публікації доводять можливість наночастинок оксидів олова сорбувати арсенат-йони [84]. Багато уваги приділяють аморфним наночастинкам оксиду цирконію у якості високоефективного сорбенту на арсенат-йони [85] та йони, що містять хром [86]. Загальна характеристика неорганічних оксидів [87] дозволяє зробити попередній аналіз та відбір неорганічної складової для ефективного композиційного сорбенту.

Гідроксид феруму (III) є найбільш поширеним сорбентом для обробки стічних вод. Так, у [88] досліджено видалення арсену з шахтних вод шляхом фільтрації води через пісок і порошок заліза, на поверхні якого внаслідок окислення формується гідроксид феруму (III), який виконує функцію сорбенту. Недоліком оксидних матеріалів, отриманих таким чином, є невелика питома поверхня, що зумовлює низьку сорбційну ємність. Наприклад, мезопористий магнетит (подвійний оксид $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) є одним з ефективним сорбентів хромвмісних аніонів, хоча його питома поверхня досягає лише $11.3 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [89]. Оптимальне значення рН становить 4.0. Сорбційна ємність при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ становить близько 9 мг г^{-1} . Перевагою такого сорбенту є його магнітні властивості, таким чином, він легко може бути видалений із суміші інших сорбентів, наприклад, катіонітів. Магнітні властивості сорбенту можуть бути також використані для його відділення від рідкої фази, адже матеріал відноситься до дрібнодисперсних. Дрібнодисперсними є й алюмосилікати типу МСМ-41: для поліпшення сорбційних властивостей їх поверхню функціоналізують, наприклад, амінами [90]. Сорбція аніонів відбувається переважно при рН 2.0, що значно обмежує область застосування даного сорбенту.

Для забезпечення задовільних характеристик високоселективних сорбентів, таких, наприклад, як оксиди феруму, їх використовують як складові різноманітних композитів на основі кремнезему, активованого вугілля, альгінату, синтетичних полімерів, полімерів природного походження тощо [91]. Так, вельми привабливим матеріалом для вилучення хромвмісних

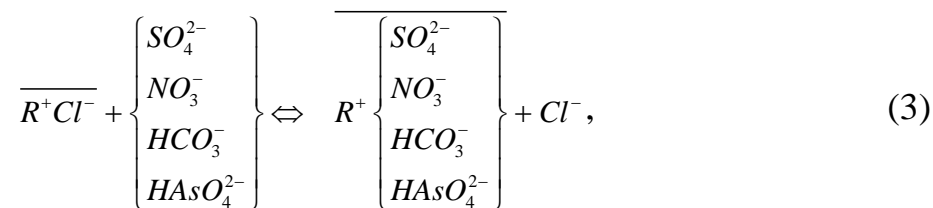
іонів є композит, що складається з зерен хітозану імпрегнованого наночастинками оксиду феруму (III). При рН 5 сорбент поглинає близько 70 мг г⁻¹ Cr(VI) (у перерахунку на метал). На сорбцію майже не впливають деякі аніони (SO₄²⁻, HCO₃²⁻, SiO₃²⁻), концентрація яких відповідає вмісту у прісній воді джерел водопостачання, дігідро- та гідрофосфат-іони негативним чином впливають на сорбцію хромвмісних аніонів. Композит легко регенерується лужними розчинами. Встановлено також, що при пропусканні 1600 колоночних об'ємів розчину хроматів з початковою концентрацією 3.7 мг дм⁻³, остаточна концентрація на виході з колонки становить менше ніж 0.5 мг дм⁻³ [92]. Варто підкреслити, що ця величина на порядок перевищує ГДК (0.05 мг дм⁻³).

Запропоновано композит, що складається з метал-органічного каркасу (карбоксилату цирконію з аміно-групами) та силікагелю [93]. Сорбційна ємність за Cr(VI) досягає 277 мг г⁻¹, проте селективність такого матеріалу не вивчали. Варто зазначити, що широкомасштабне використання сорбентів подібного типу обмежується їх високою вартістю [94].

Органо-неорганічні сорбенти на основі гідрогелю альгінату натрію з полідопаміном, поліетиленіміном та карбонатом кальцію продемонстрували високу сорбційну ємність по відношенню до хромат-йонів (524.7 мг г⁻¹) [95]. Встановлено, що після 5 циклів сорбції-регенерації сорбційна ємність матеріалу не змінюється. Перевагами цього сорбенту, окрім легкості регенерації, є велика швидкість сорбції та відносно низька ціна. До недоліків сорбенту слід віднести низьку відтворюваність функціональних властивостей. Окрім того, ємність дуже залежить від кислотності розчину. Це ж стосується й такого синтетичного полімеру як полігідроксамова кислота, для якої, тим не менш, знайдено меншу сорбційну ємність за HCrO₄⁻ (176 мг г⁻¹, ця величина реалізується при рН 4) [96]. Слід зазначити, що такий матеріал сорбує ще й катіони Cr³⁺ (322 мг г⁻¹ при вказаному значенні рН). Такий сорбент досить легко регенерується.

У ряді досліджень для видалення арсенвмісних сполук з води пропонується застосовувати синтетичні іонообмінні смоли. При проходженні

води через шар іоніту аніони HAsO_4^{2-} та H_2AsO_4^- обмінюються на протііони з фази смоли. Іонний обмін можна представити у вигляді схеми [79]:



де R – матриця іонообмінної смоли. Ряд селективності виглядає наступним чином: $\text{CrO}_4^{2-} \gg \text{SeO}_4^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{HSO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- \gg \text{HAsO}_4^{2-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{HSO}_3^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{HCO}_3^-$. При високій концентрації конкуруючих іонів видалення з води арсенат- і хромат-іонів на іонообмінних смолах є незначним.

Іонообмінне вилучення сполук арсену з води може також здійснюватись із застосуванням матеріалів, здатних до обміну лігандами. Такі матеріали отримують обробкою хелатних смол розчинами, наприклад, CuCl_2 . У цьому випадку, у внутрішньокординативній сфері іонів Cu^{2+} знаходяться ліганди полімерного іоніту та молекули води, а у зовнішній сфері – іони Cl^- . При контакті з розчином, який містить арсенати, останні заміщують аніони Cl^- . Лігандообмінні смоли виявляють надзвичайно високу селективність по відношенню до арсенатів, а ємність становить ≈ 2.5 мг-екв г^{-1} [97-100]. У цьому випадку сорбція відбувається дуже повільно: швидкість розчину через колонку діаметром 11 мм та висотою шару іоніту 5 см становить лише $1.2 \text{ см}^3 \text{ хв}^{-1}$.

Досліджено композиційні сорбенти, які можуть одночасно сорбувати з води як хромат-, так і арсенат-іони. Такі сорбенти отримують шляхом формування частинок гідратованого оксиду феруму (III) або гідроксиду титана всередині зерен слабкоосновного аніоніту [101]. При вилученні слідових кількостей іонів H_2AsO_4^- та HCrO_4^- з водних розчинів, ємність зразків відносно цих іонів досягає 19 та 11 $\mu\text{моль г}^{-1}$ відповідно.

Такі іоніти характеризуються підвищеною селективністю, їх можна легко регенерувати. Оскільки композити створюються на основі смол, що

виробляються промисловістю, розмір їх гранул становить орієнтовно 0.5-0.8 мм. Такі зерна легко відділяються від розчину, окрім того, іоніти можна використовувати в іонообмінних колонах – їх шар забезпечуватиме низький гідродинамічний опір. Проте, як і у випадку композиційних катіонообмінних матеріалів, проблема полягає у низькій відтворюваності функціональних властивостей, що зумовлено невизначеністю умов осадження тих або інших частинок в аніонообмінних полімерних матрицях. Застосування композиційних іонітів ускладнено погіршенням органолептичних властивостей водних розчинів (появою мутності) після їх проходження через іонообмінну колону.

Варто зазначити, що іоніти досить швидко відпрацьовують свій ресурс внаслідок повної заміни протиіонів функціональних груп (у випадку аніонітів – Cl^- або OH^-) на іони, які вилучаються з розчинів. Для поновлення сорбційних властивостей іонітів необхідною є їх регенерація із застосуванням хімічних реагентів. Проте відомим є метод, що передбачає безперервне вилучення іонів з розчинів при одночасній регенерації сорбенту. Цей метод, який поєднує іонний обмін та електродіаліз, розглянуто далі.

1.8 Електродеіонізаційне вилучення токсичних аніонів з розбавлених розчинів

Для вилучення токсичних іонів з розбавлених розчинів застосовують метод електродеіонізації. У цьому випадку шар іоніту розташовується між іонообмінними мембранами [102-111]. Функція іоніту полягає в інтенсифікації масопереносу через мембрану, адже при низьких концентраціях іонів швидкість іонного транспорту обмежена дифузиею у гідродинамічно нерухомому шарі розчину біля поверхні мембрани зі сторони відділення знесолення. У присутності іоніту шлях переносу включає іоніт та мембрану, оминаючи приповерховий шар розчину. Розділення включає 2 основні стадії: концентрування іонів у шарі іоніту та їх міграцію під дією електричного поля до відділення концентрування, яке відокремлене від

камери знесолення мембраною. Іншими стадіями є розклад води на поверхні іоніту та мембран: вони відіграють суттєву роль за наявності у розчині іонів, які утворюють нерозчинні гідроксосполуки, наприклад, іонів Ni^{2+} [105]. Перевагами електродеіонізації перед іонним обміном є безреагентність (регенеруючим агентом є електричний струм) та безперервність.

Як було встановлено, при виборі іоніту для електродеіонізації визначальну роль відіграє рухливість сорбованих іонів [103], яка безпосередньо пов'язана з їх коефіцієнтом дифузії [29]. Це зумовлено особливостями переносу іонів у шарі іоніту, адже транспорт може реалізуватися у напрямку гранула-гранула та гранула-розчин [103]. При високих значеннях коефіцієнту дифузії (порядок становить 10^{-12} - 10^{-11} $\text{m}^2 \text{c}^{-1}$) іонний обмін відбувається дуже швидко – його швидкість лімітується дифузиею на границі розділу гранула-розчин (через приповерховий шар розчину). Таким чином, іони, які потрапляють до розчину з іоніту (при русі у напрямку гранула-розчин) відразу ж знову сорбуються. При більш низьких значеннях коефіцієнту дифузії швидкість іонного обміну лімітується рухом у гранулах, при цьому швидкість обміну є досить низькою. В результаті, іони, які опиняються у розчині при міграції у напрямку гранула-розчин, не встигають сорбуватися. У цьому випадку іоніт не виконує функцію середовища, де відбувається перенос іонів.

Непрямим методом, результати якого свідчать про більшу або меншу рухливість сорбованих іонів, є кондуктометричний, який полягає у вимірюванні електропровідності насипного шару іоніту. Електропровідність аніонообмінної смоли Amberlite IRA-67 у Cl-формі (Dowex Chemical) становить $2.98 \times 10^{-5} \text{Om}^{-1} \text{m}^{-1}$, що відповідає порядку коефіцієнту дифузії сорбованих іонів $10^{-15} \text{m}^2 \text{c}^{-1}$ [107]. Величини аналогічного порядку отримані й для аніонообмінної смоли Lewatit MPC 64 (Bayer) [108]. Вказані смоли застосовано для вилучення іонів HCrO_4^- з комбінованих розбавлених розчинів, відзначається, що вони переважно сорбують ці іони при наявності у розчинах аніонів Cl^- , SO_4^{2-} . Враховуючи низьку рухливість сорбованих іонів,

запропоновано використовувати іоніт в іонообмінній колонці та регенерувати його електромембранним методом. При використанні іонообмінних смол досягається досить низький ступень вилучення арсенат іонів з розбавлених розчинів [109]. У [110, 111] відзначається висока рухливість вказаних іонів у гідрогелі гідратованого діоксиду цирконію, а також селективність цього матеріалу. Проте застосування цього матеріалу обмежено його фрагментацією у водному середовищі, а також дегідратацією на повітрі. При цьому гідрогель переходить у ксерогель, якому не притаманна висока рухливість сорбованих іонів.

Таким чином, для електродеіонізаційного вилучення з розбавлених розчинів токсичних аніонів необхідною є наявність у іонітів певного комплексу функціональних властивостей: високої рухливості сорбованих іонів у поєднанні з селективністю (останній фактор є вкрай важливим при наявності у розчині конкуруючих іонів, концентрація яких значно переважає вміст іонів, що потребують видалення).

Слід зазначити, що іонний обмін (як традиційний, так і у поєднанні з електродіалізом) застосовується не лише для водопідготовки та для вилучення токсичних неорганічних іонів зі стічних вод, але й для вирішення інших задач. Як зазначається у наступному підрозділі, однією зі сфер застосування іонного обміну є харчова промисловість.

1.9 Іонний обмін для комплексної переробки молочної сироватки

При переробці молока на сир та казеїн утворюється побічний продукт – сироватка, її об'єм становить $\approx 80\%$ від кількості молока [112]. Скидання молочної сироватки до водойм, які слугують джерелами водопостачання, призводить до погіршення органолептичних властивостей води (появи мутності, неприємного смаку та запаху). Як наслідок, порушується сольовий та кисневий баланс водойм, результатом чого є розвиток анаеробних мікроорганізмів, розмноження шкідливих комах та вимирання традиційної фауни та флори. Негативні екологічні фактори зумовлюють необхідність

переробки відходів молочної промисловості. Така необхідність обумовлена ще й тим, що молочна сироватка слугує основою для створення комерційних продуктів, оскільки вона містить ряд цінних компонентів, таких як глобулярні білки (β -лактальбумін – 65% від загального вмісту білків, α -лактальбумін – 25%, альбумін сироватки крові – 8 %), лактоза, вітаміни РР, Е, С, Н та групи В тощо. Останнім часом для переробки молочної сироватки використовують, в основному, нанофільтрацію [113]. В результаті утворюється білковий концентрат (комерційний продукт) та пермеат, який містить низкомолекулярні органічні речовини (цитрат- та лактат-аніони, лактозу тощо) та мінеральні компоненти. Пермеат переробляють зворотним осмосом та отримують воду для миття обладнання [114]. При зворотноосмотичній переробці пермеату залишається сольовий концентрат, який у подальшому не використовується.

Іонний обмін надає можливості вилучення з рідин біогенного походження цінних компонентів. Стосовно молочної сироватки, іонообмінні смоли застосовуються, в основному, для концентрування та очищення тих або інших білків [115-117] а також для желювання білкового концентрату [118] (ця стадія передує сушінню). Відомості стосовно використання іонного обміну для переробки пермеату в літературі відсутні.

1.10 Висновки та постановка задач

– В літературі містяться численні відомості про органо-неорганічні іонообмінні матеріали. Найбільш привабливими з економічної точки зору є іоніти та мембрани на основі полімерів, які представлені на ринку, оскільки вони відповідають вимогам до матеріалів, які можуть бути застосовані у реальних процесах розділення або виробництва енергії. Такі композити характеризуються підвищеною термічною та гідролітичною стійкістю, механічною міцністю, вони легко регенеруються та можуть бути використані багаторазово. Область застосування таких композитів включає сорбційне

вилучення іонів токсичних металів із рідин, знесолення води, паливні елементи, мембранне розділення тощо.

– У літературі найчастіше розглядаються електропровідні властивості органо-неорганічних катіонообмінних матеріалів, здебільшого мембран, оскільки вони використовуються в якості полімерного електроліту для низькотемпературних паливних елементів. Відомості щодо іонообмінних властивостей таких композитів досить обмежені, особливо це стосується аніонітів. Брак такої інформації обумовлений тим, що прекурсори (гідроксокомплекси багатовалентних металів) можуть бути введені до аніоніту лише у вигляді необмінно сорбованого електроліту. Його вміст в іонообмінних полімерах важко контролювати, що, вочевидь, обумовлює погану відтворюваність складу композитів.

– Слід зазначити, що для відомих органо-неорганічних композитів характерною є й низька відтворюваність функціональних властивостей: відомості щодо матеріалів, які містять однакові компоненти у близьких співвідношеннях, є достатньо суперечливими. Це пов'язано з тим, що у полімері можуть осаджуватися частинки різного розміру: неагреговані, агрегати та агломерати. Утворення різних частинок обумовлено складною пористою структурою іонообмінних полімерів: при їх гідратації утворюються пори, розмір яких знаходиться у дуже широкому діапазоні: від <math><1\text{ нм}</math> до декількох десятків мікрон. Радіус гідрофільних пор знаходиться, в основному, у нанорозмірному діапазоні, а гідрофобні пори є більшими. Таким чином, актуальною є задача вироблення теоретичного підходу до спрямованого регулювання розміру та стану інкорпорованих частинок неорганічних іонітів в аніонообмінних полімерах та його експериментальна перевірка, а також забезпечення відтворюваності складу та функціональних властивостей композитів. Цього, вірогідно, можна досягти шляхом формування у полімері однотипних частинок.

– Наявні в літературі порометричні дані свідчать про вплив неорганічних частинок на пористу структуру полімерної складової, оскільки

вони є осмотичними центрами і можуть бути джерелом додаткового тиску набухання, який визначає розмір та об'єм. Це суттєво впливає на сорбційну ємність та швидкість переносу іонів. Отже, можна вважати за необхідне дослідження зміни пористості аніонообмінного полімеру під дією інкорпорованих частинок.

– Для визначення композитів з оптимальною морфологією важливою задачею є встановлення закономірностей сорбції токсичних іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}) та HCrO_4^- у статичному та динамічному режимах, а також вивчення регенерації іонітів. Відомі матеріали зазвичай сорбують вказані іони у певному інтервалі рН розчину, більш того, їх важко регенерувати. Важливою є також задача застосування композиційних іонітів для електромембранного розділення, адже електропровідність комерційних аніонообмінних смол є недостатньою для безперервного видалення токсичних аніонів з водних розчинів. І, нарешті, передбачається, що композиційні аніоніти можуть бути застосовані для переробки відходів харчової промисловості, оскільки вони є стійкими до забруднення органічними речовинами.

РОЗДІЛ 2.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Обґрунтування мети і завдань досліджень

Аналіз літературних даних свідчить про те, що функціональні властивості органо-неорганічних іонітів погано відтворюються: це показано на прикладі еволюції електропровідності. Введення однієї й тієї ж неорганічної складової до іонообмінних полімерів аналогічного складу та пористої структури може призводити як до збільшення, так і до зменшення цієї важливої характеристики. На прикладі катіонообмінних смол, модифікованих гідрофосфатом цирконію, показано, що наночастинки можуть знаходитися у неагрегованому вигляді в кластерах і каналах полімеру, а також у формі агрегатів та агломератів у гідрофобних порах. В залежності від стану та розташування інкорпорованих частинок, модифікатор по різному впливає на пористу структуру полімерної складової і, відповідно, на сорбційні та електропровідні характеристики полімеру. Способи досягнення відтворюваності властивостей композитів у літературі не розглядаються. У зв'язку з цим постає задача спрямованого регулювання розміру частинок у полімерній матриці.

Інформація, яка є наявною в літературі, стосується, в основному, катіонообмінних матеріалів, а саме мембран, оскільки вони використовуються у паливних елементах. Значно менше відомостей щодо іонітів на основі катіонообмінних смол. Що стосується аніонообмінних матеріалів, відомості про композити на їх основі є вкрай небагаточисельними та суперечливими. Важливість досліджень у даному напрямку продиктована тим, що до оточуючого середовища потрапляють токсичні аніони, наприклад, арсенвмісні та хромвмісні. Отже, в якості об'єктів досліджень вибрано аніонообмінні полімери, які є доступними на ринку. В якості модифікаторів використовували гідратовані оксиди багатовалентних металів, оскільки вони є практично єдиним представником неорганічних іонітів, які виявляють

аніонообмінні властивості. Ступень дисоціації гідратованих оксидів і, відповідно, спроможність впливати на пористу структуру полімерної складової та на сорбційні властивості композиту дуже залежить від кислотності середовища. Більш того, оксидні сорбенти є амфолітами: з підвищенням рН розчину їх аніонообмінна спроможність пригнічується, а катіонообмінна – наростає. Водночас, із зсувом рН до лужної області збільшується ступень дисоціації арсенатів. Ці особливості мають впливати на сорбцію цих іонів аніонообмінними композитами, що містять гідратовані оксиди. Таким чином, актуальною задачею є спрямоване регулювання розміру частинок в аніонообмінних смолах для покращення спроможності композитів сорбувати токсичні аніони.

2.2 Реактиви та матеріали

При синтезі були використані наступні реактиви кваліфікації «хч», «чда» марки «Реахім»: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $TiCl_4$, $FeCl_3 \cdot 3H_2O$, $SnCl_4 \cdot 6H_2O$, NH_4OH , HCl , $NaCl$, стандарт титри $NaOH$, HCl і буферних розчинів для рН-метрії марки «Харківреактив». Для приготування розчинів сорбату та фонового розчину були використані солі марки «Реахім»: $NaH_2AsO_4 \cdot 7H_2O$, Na_2CrO_4 , KCl , HNO_3 , $NaOH$.

В якості полімерної матриці використовували гелеву сильноосновну аніонообмінну смолу Dowex SBR-P, у деяких оговорених випадках – її аналог Dowex Marathon-11 (Dow Chemical). Смоли являють собою полімер на основі полістиролу, який містить зшиваючий агент дивінілбензол, а функціональність забезпечується за рахунок четвертинних аміногруп. Згідно отриманої експериментально величини набрякання у воді (55 %) та її співставлення із довідниковими даними для іонообмінних смол аналогічного складу, вміст зшиваючого агенту становить 8-10%. Обмінна ємність смол за іонами Cl^- становить 4.2 ммоль г^{-1} (сухого іоніту) та $1.15 \text{ ммоль см}^{-3}$ (для набряклого). Фрагмент аніонообмінної смоли схематично наведений на рис. 5.

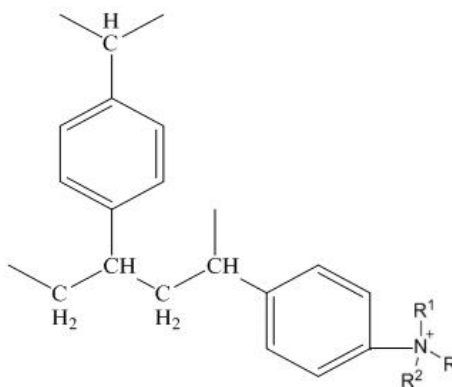


Рисунок 5 – Сильноосновна смола на основі стиролдивінілбензольної матриці.

Для зйомки ЯМР спектрів використовували гелеву сильнокислотну катіонообмінну смолу КУ-2-8 виробництва Щекіноазот (РФ). Цей іоніт являє собою стиролдивінілбензольний полімер із вмістом дивінілбензолу 8%, катіонообмінна функція смоли забезпечується за рахунок $-\text{SO}_3\text{H}$ груп.

2.3 Синтез органо-неорганічних іонітів

Процедура модифікування іонообмінних смол включала такі стадії: (а) набрякання наважки смоли у воді; (б) імпрегнування смоли водним розчином солі багатовалентного металу (Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Fe(III)); (в) імпрегнування 0.01 М розчином HCl для видалення необмінно сорбованого електроліту; (г) осадження гідратованого оксиду розчином NH_4OH ; (д) промивання іоніту деіонізованою водою; (е) сушіння при 70°C , (ж) видалення осаду із зовнішньої поверхні гранул ультразвуком при 30 кГц із застосуванням ультразвукової ванни Bamdelin (Bandelin, Угорщина). СЕМ зображення гранули перед ультразвуковою обробкою наведено на рис. 6. Видно, що гранула вкрита шаром неорганічного іоніту.

Таким чином отримували композити, які містять гідратований діоксид цирконію (ГЦ), гідратований діоксид стануму (ГС), гідратований ферум оксид (ГФ), гідратований діоксид титану (ГТ). Неорганічний іоніт, який видаляли з поверхні гранул ультразвуком, відділяли від рідкої фази центрифугуванням та у подальшому використовували для вивчення сорбції.

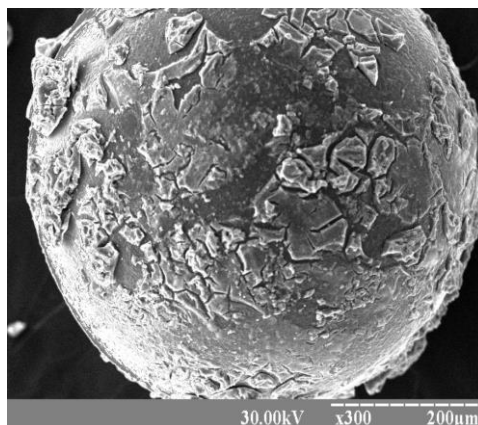


Рисунок 6 – СЕМ зображення гранули іоніту після осадження гідратованого діоксиду цирконію. У подальшому неорганічний модифікатор видаляли з поверхні зерен.

Використовували також 1 М розчин SnCl_4 у водно-гліцериновій суміші (масове співвідношення води та гліцерину становило 1:1). У розчині осаджувача (1 М NH_4OH) співвідношення води та гліцерину також становило 1:1. Послідовність синтезу композитів була аналогічною наведеній вище методиці, осадження проводили при кімнатній температурі.

Варіювали концентрацію солей багатовалентних металів від 0.01 до 1 М, а також концентрацію осаджувача (0.01; 0.1; 1 М, величина рН розчину становила відповідно 11.6; 11.2; 10.4). Умови осадження вказані для кожного конкретного випадку.

При синтезі ряду композитів, які містять ГДЦ, процедура модифікування смоли не включала стадію (в), тобто необмінно сорбований електроліт з іоніту не видаляли.

Для отримання двокомпонентного модифікатору використовували розчин, який містив SnCl_4 та FeCl_3 (концентрація кожного компоненту становила 1 М), а також ZrOCl_2 та FeCl_3 аналогічного складу.

Модифікування полімерів неорганічною складовою здійснювали багаторазово.

2.4 Характеризація органо-неорганічних іонітів

2.4.1 Електронна мікроскопія

Неорганічну складову визначали шляхом спалювання наважки іоніту при 900° С. При цьому утворювалися вагові форми зневодненого оксиду. Надалі вміст неорганічної складової вказували як процентний вміст цієї форми.

Застосовували методи трансмісійної (ТЕМ, для дослідження морфології композитів) та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ, для вивчення морфології неорганічної складової після випалювання полімеру та зовнішньої поверхні гранул композитів).

Методика досліджень із застосуванням електронно-мікроскопічних методів полягала у наступному. Для отримання СЕМ зображень використовували скануючий електронний мікроскоп *JEOL JSM 6700 F*. Попередньо частинки фіксували на двосторонній клеючій стрічці, яку закріплювали на скляній підкладці (стрічка відповідала вимогам для роботи у вакуумі, тобто за цих умов не відбувалося виділення газів). На поверхню зразка наносили шар платини при 3 Па за допомогою пристрою *Auto fine coater*. При безпосередніх дослідженнях час створення вакууму становив 10 хв, прискорююча напруга для забезпечення високої якості зображень становила 20 кВ, робоча відстань – 3-6 мм, а зондовий струм – 1-20 пА. Для отримання чітких зображень використовували фокусування та компенсацію астигматизму.

ТЕМ-зображення композитів одержували із використанням трансмісійного мікроскопу *JEOL JEM 1230*. Гранули іоніту попередньо подрібнювали та очищали поверхню від дрібних частинок ультразвуковою активацією (30 кГц) у деіонізованій воді з використанням диспергатору *Bandelin*. Частинки композитів фіксували на мідній підкладці у вигляді тонкої плівки. При зйомці прискорювальна напруга становила 120 кВ. Саме

за допомогою TEM мікроскопії було встановлено стан інкорпорованих наночастинок у полімері (агреговані або неагреговані).

2.4.2 Порометрія та малокутове розсіювання рентгенівських променів

Порометричні вимірювання для смоли Dowex SBR-P проводили за методом еталонної контактної порометрії [119], який визнано ЮПАК [120]. Використовували методику для сипучих речовин із застосуванням макропористої підкладки [121]. Попередньо керамічні еталони, для яких розподіл пор за радіусами є відомим, та досліджуваний зразок вакуумували при 353 К. Контакт між еталонами та зразком забезпечували при тиску 0.1 МПа. В якості робочої рідини використовували воду. Перед вимірюваннями іоніт прогрівали при 80°C. Для порівняння використовували метод теплової десорбції азоту, застосовували прилад *AUTOSORB NOVA-6B* (Quantochrome Instruments, США). Попередню підготовку іоніту проводили аналогічним способом.

Спектри малокутового рентгенівського розсіювання отримували при використанні вакуумної камери Краткі з мідним анодом та нікелевим фільтром. Зйомку проводили у режимі багаторазового сканування сцинтиляційного детектора, діапазон кутів розсіювання становив 0.03-4°. При цьому величини хвильового вектору (q) відповідали 0.022 – 2.86 nm^{-1} ($q = 4\pi \sin \frac{\theta}{\lambda}$, θ – половина кута розсіювання, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, яка становить 0.154 нм для мідного аноду. Попередня обробка кривих малокутового розсіювання проводилася із використанням програми FFSAXS, яка видаляла паразитне розсіювання камерою, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць та введення колімаційної поправки.

Спектри розраховували за рівнянням Beaucage [122], яке описує взаємопов'язані структурні рівні:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n (G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{(i+1)}}^2 / 3) \times \left\{ \left[\operatorname{erf}(q R_{g_i} / 6^{1/2}) \right]^3 / q \right\}^{P_i}, \quad (4)$$

де R_g – середні радіуси обертання, G – фактор Гіньє, P – фактор Порода.

2.4.3 Рентгенофазовий аналіз, термогравіметрія, ІЧ та ЯМР спектроскопія

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою приладу ДРОН-3 (Буревестник, РФ) з вольфрамовим катодом, мідним анодом та нікелевим фільтром. Струм становив 4 А. Вимірювання проводили в інтервалі $2\theta=0-90^\circ$ із кроком 0.01° . Попередня підготовка зразку включала його подрібнення та наклеювання порошку на пласку скляну підкладку.

Для проведення термогравіметричних досліджень використовували прилад NETZSCH STA 449F1 (Netzsch Instruments). Попередньо зразок розтирали та поміщали наважку 100 мг до платинового тигля. Аналіз проводили в атмосфері аргону для запобігання окислення полімеру, швидкість нагрівання становила 1 град хв^{-1} .

Для підготовки ІЧ спектрів зразки попередньо розтирали та змішували з KBr у масовому співвідношенні 1:300. Суміш спресовували під тиском 1000 МПА. Бромід калію попередньо розтирали та сушили при 135°C на протязі 48 год. Спектри записували за допомогою приладу Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer). Для інтерпретації спектрів використовували дані [123].

Для зйомки ЯМР ^{23}Na спектрів використовували катіонообмінну смолу, яка здатна до обміну $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$. Іоніт обробляли 0.1 М розчином NaOH та відмивали деіонізованою водою до нейтральної реакції елюату. Зразки переносили до скляної ампули діаметром 5 мм, спектри записували на спектрометрі AVANCE 400 з використанням одноімпульсних методик в режимі накопичення при частоті 162 МГц. Значення хімічних зсувів визначали відносно NaCl (кваліфікація “осч”). Отримані спектри розкладали на компоненти за допомогою програми PeakFit v. 4.12.

2.5 Дослідження електропровідності

Як правило, аніонообмінні смоли регенеруються лужними розчинами (перевод у $-OH$ форму). Проте, зважаючи на амфотерні властивості неорганічних іонітів, перевод у вказану форму хімічним шляхом є неможливим. Зважаючи на це, застосовували електромембранний метод, опис установки наведено далі. Іоніт розташовували у міжмембранному відділенні трикамерної електродіалізної комірки. Електрорегенерацію проводили при 90 В у режимі стабілізації напруги з використанням джерела струму ИППТ 65-49, при досягненні певного ступеня регенерації автоматично реалізувався гальваностатичний режим (0.99 А). Напругу контролювали вольтметром *Щ-1312*, а силу струму – амперметром *Щ-4311*. Електрорегенерацію припиняли, коли напруга досягала сталих значень.

Для імпедансних вимірювань насипного шару іонітів у $-OH$ та заміщених формах використовували призматичну комірку конденсаторного типу з електродами, виготовленими з платинованого титану. Площа електродів становила 2 см^2 , а відстань між ними – 1 см. Рідкою фазою слугувала деіонізована вода, електропровідність якої становила $2 \times 10^{-4}\text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$.

Необмінно сорбований електроліт був попередньо видалений із фази іонітів при багаторазовому промиванні деіонізованою водою. Вимірювання проводили в діапазоні частот 10^{-2} - 10^6 Гц за допомогою імпедансної системи *Autolab* (Metrohm Autolab, Нідерланди). Електропровідність шару іоніту на постійному струмі розраховували з плато частотної залежності дійсної складової провідності. Для переводу іоніту у заміщену форму його витримували у 0.1 М розчині Na_2CrO_4 при співвідношенні об'ємів іоніту та розчину 1:100. Для переводу іоніту у Cl -форму використовували розчин NaCl аналогічної концентрації. Остаточну концентрацію Cr(VI) -вмісних іонів у рівноважному розчині визначали атомно-абсорбційним методом із застосуванням атомно-абсорбційного спектрофотометру *Peru Unicam 8800*

UV/VIS (Philips), який було укомплектовано відповідною лампою з порожнистим катодом. Визначення проводили при довжині хвилі 357.9 нм. Вміст іонів Cl^- визначали за допомогою селективного електроду ЕЛІС-131СІ (ТОВ “Измерительная техника”, РФ), використовували іономір І-160 МІ того ж виробника.

2.6 Дослідження сорбції у статичних умовах

Сорбцію арсенат та хромат-іонів у статичних умовах проводили з використанням сорбентів, попередньо набряклих у деіонізованій воді. Співвідношення маси сорбенту та об'єму розчину становило 1:100. Через 48 год. (ізотерми сорбції) рідку фазу відокремлювали від твердої, розчин аналізували на вміст арсену або хрому атомно-абсорбційним методом у полум'ї ацетилен-повітря. Для визначення арсену довжина хвилі становила 193.7 нм.

Температуру, за якої відбувалася сорбція, підтримували на заданому рівні (20°C) за допомогою термостату УТУ-4 (Польща). Величину сорбційної ємності (A) визначали як:

$$A = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot \frac{V_\delta}{m_t}, \quad (5)$$

де C_0 і C - концентрація іонів у розчині, відповідно, до і після сорбції, V_p - об'єм розчину, m_n - маса наважки. Коефіцієнти розподілу розраховували у відповідності із виразом:

$$K_d = \frac{A}{C_\delta}, \quad (6)$$

тут розмірність рівноважної концентрації становить ммоль г^{-1} .

Сорбцію здійснювали або з однокомпонентного розчину, або у присутності електролітів KCl , HNO_3 , NaOH . Склад розчинів наведено для кожного конкретного випадку.

Повну обмінну ємність на одиницю об'єму та на одиницю маси іоніту визначали шляхом обробки іоніту 0.1 М розчином HCl. Рівноважну концентрацію іонів Cl⁻ у рівноважному розчині визначали за допомогою іон селективного електроду.

Для вивчення швидкості сорбції готували серію наважок сорбенту, до них додавали розчини сорбату. Через певний час контакт між розчином та сорбентом переривали і визначали вміст As(V) у рідкій фазі. При вихідному вмісті арсену у розчинах у мікрограмових кількостях, аналіз проводили з використанням фотометричного методу із застосуванням молібдату амонію [124].

2.7 Сорбція у динамічних умовах

Для вивчення сорбції у динамічних умовах готували однокомпонентні розчини, які містили арсенат-аніони. Для приготування розчинів використовували деіонізовану або водопровідну воду, яка містила 340 мг дм⁻³ іонів Cl⁻ та 450 мг дм⁻³ SO₄²⁻. Розчин пропускали через колонку діаметром 0.8 см зі швидкістю 0.3 дм³ год⁻¹. Об'єм іоніту в колонці становив 5 см³, розчин на виході з колонки аналізували на вміст As(V). Мутність розчину після проходження через колонку визначали з використанням портативного турбидиметра ECTN 100 (Eutech Instruments, Сінгапур).

На підставі отриманих вихідних кривих, зразки іонітів насичували арсенвмісними іонами до досягнення сорбційної ємності 0.5 ммоль см⁻³. Регенерацію іонітів здійснювали 0.1 М розчином NaOH за наведених вище умов. Після регенерації іоніти відмивали деіонізованою водою до нейтральної реакції елюату та використовували повторно для сорбції у динамічному режимі.

Для вивчення сорбції іонів HCrO₄⁻ використовували трикамерну електродіалізну комірку, конструкція якої описана у наступному підрозділі. Іоніт в OH-формі розташовували між мембранами, електродні відділення залишалися порожніми. Через центральне відділення пропускали розчин,

який містив $0.2 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ Cr(VI)}$ та $0.5 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, розчин підкислювали H_2SO_4 до pH 3. Використовували також розчин аналогічного складу, який не містив Na_2SO_4

Вивчали також демінералізацію пермеату, одержаного при нанофільтрації молочної сироватки. Пермеат отримано на підприємстві Пирятинський сир завод, АТ “Молочний Альянс”, Україна. Склад пермеату був наступним: органічні речовини (у термінах хімічного споживання кисню, ХСК) – 430 мг дм^{-3} , K^+ – 35 ммоль дм^{-3} , Na^+ – 16 ммоль дм^{-3} , Cl^- – 51 ммоль дм^{-3} . Пермеат пропускали через аніонообмінну колонку зі швидкістю, яка вказана вище, збирали лужний елюат, через який барботували CO_2 . Іоніт у колонці регенерували 1 М розчином NH_4OH (5 об’ємів), нейтралізували елюат розчином HNO_3 та залишали розчин у відкритій чашці Петрі. Після випарювання отримували суміш NH_4NO_3 та NH_4Cl . Потім осад розчиняли та аналізували його на вміст Cl^- як вказано вище та NO_3^- . В останньому випадку використовували іонселективний електрод ЕЛІС-121 NO_3 (Измерительная техника, РФ).

Сорбційні експерименти як у статичному, так і в динамічному режимах проводили при 20°C .

2.8 Електро мембранна регенерація сорбентів та електродеіонізація розбавлених розчинів

Електрорегенерацію заміщених форм іонітів використовували для одержання $-\text{OH}$ форм композиційних іонітів, як вказано вище. У цьому випадку іоніт регенерували при високій напрузі (90 В) та високому струмі (0.99 А). Для визначення коефіцієнтів дифузії сорбованих іонів HCrO_4^- електрорегенерацію проводили при менших напругах (10-50 В).

Установка для електро мембранного розділення включала також два незалежні рідинні ланцюги, джерело струму та вимірювальну апаратуру виробництва компанії Аналітприлад, Україна (рис. 7).

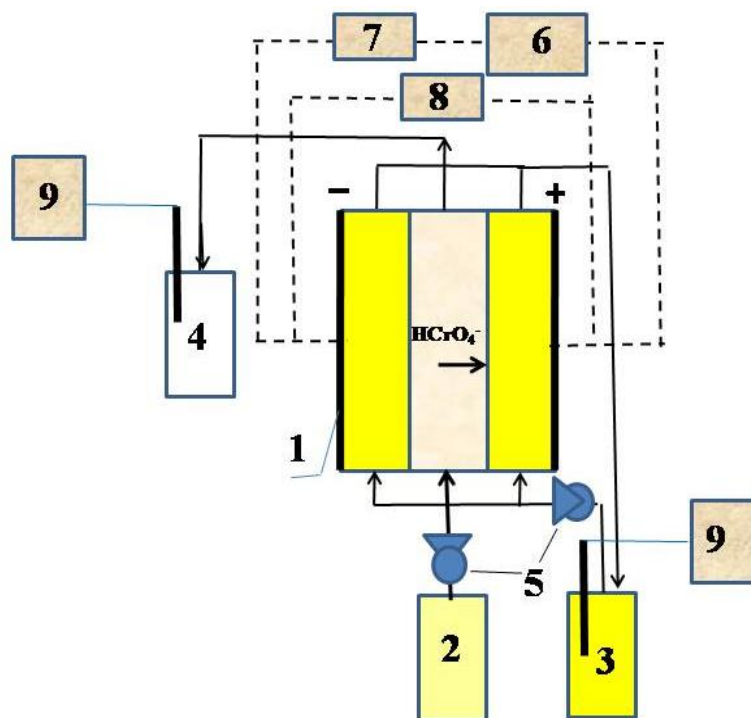


Рисунок 7 – Установа для електромембранних процесів: електродіалізна комірка (1), ємність з деіонізованою водою або з розчином, що очищується (2), ємність з концентратом (3), ємність для розчину, пропущеного через шар іоніту (4), перистальтичні насоси (5), джерело струму (6), амперметр (7), вольтметр (8), рН метр (9).

В якості електродів використовували платинований титан. Катодне та анодне відділення були відокремлені від центрального катіонообмінною мембраною МК-40 та аніонообмінною МА-40 (виробництво Щекіноазот, РФ) відповідно. Ефективна площа мембран становила 16 см^2 (4 см х 4 см), відстань між ними – 1 см, а площа поперечного зрізу – 4 см^2 . У випадку електрорегенерації через центральне відділення у проточному режимі подавали деіонізовану воду зі швидкістю $12 \text{ см}^3 \text{ хв}^{-1}$ за допомогою перистальтичного насосу НП-1М. Через електродні відділення циркулював 0.1 М розчин Na_2SO_4 , який подавали за допомогою перистальтичного насосу Zalimp PP 2-15. Напругу контролювали вольтметром *Щ-1312*, а силу струму – амперметром *Щ-4311*. Електрорегенерацію припиняли, коли напруга досягала сталих значень.

Для електродеіонізації використовували модельний розчин, який містив $0.2 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ HCrO}_4^-$ та $0.5 \text{ ммоль м}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. В якості міжмембранного наповнювача використовували не модифіковану аніонообмінну смола *Dowex SBR-P*, композити, які містили дендритні агрегати наночастинок ГДС або неагреговані наночастинки ГДЦ. Використовували також інертні скляні частинки.

Електродеіонізацію проводили при 10-30 В (композит) та 30-60 В (вихідна аніонообмінна смола). Електродіаліз розчину з використанням скляних частинок здійснювали при 30 В.

Експерименти з електромембранного розділення проводили при 20°C .

2.9 Висновки до розділу 2

– Розроблено метод модифікування іонообмінних матеріалів гідратованими оксидами багатовалентних металів із застосуванням водних розчинів відповідних солей. Метод передбачає часткове видалення необмінно сорбованого електроліту з полімерної основи. Це унеможливорює агрегацію частинок у мікронних порах і, таким чином, запобігає формуванню великих утворень у фазі аніонообмінного полімеру.

– Для модифікування запропоновано також застосування розчинів солей у водно-гліцериновій суміші. Оскільки значний вміст органічної речовини у розчині суттєво впливає на фізико-хімічні характеристики розчину (в'язкість, діелектрична проникність, поверхневий натяг тощо), слід очікувати інших морфологічних особливостей інкорпорованих неорганічних частинок, ніж при осадженні з водних розчинів.

РОЗДІЛ 3

ЦІЛЕСПРЯМОВАНЕ РЕГУЛЮВАННЯ СТАНУ ТА РОЗМІРУ НЕОРГАНІЧНИХ ЧАСТИНОК У ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ

Раніше на прикладі композиційних іонітів на основі катіонообмінних смол, модифікованих гідрофосфатом цирконію, було показано, що неорганічна складова може знаходитися у полімерній матриці у вигляді як неагрегованих частинок, так і їх агрегатів та агломератів [11, 39, 125]. Будь які варіації умов синтезу (температури, концентрації розчинів, співвідношення об'ємів іоніту та розчину тощо) призводять до зміни співвідношення різних типів частинок у полімерній матриці. Оскільки стан частинок впливає на функціональні властивості іонітів, для композитів простежується як покращення, так і погіршення певних характеристик: обмінної ємності, електропровідності тощо. Отже, актуальною задачею є досягнення морфологічної однорідності органо-неорганічних іонообмінних матеріалів для забезпечення відтворюваності їх функціональних властивостей. Вирішення цієї проблеми потребує розробки підходу, який ґрунтується на відомій теорії осадження з водних та неводних середовищ. Ця теорія має бути адаптована до іонообмінних матеріалів.

3.1 Осадження амфотерних іонітів в аніонообмінній полімерній матриці

3.1.1 Теоретичний підхід

Розглянемо осадження гідратованого оксиду (для спрощення запишемо його склад як $\text{Cat}(\text{OH})_z$ в аніонообмінній смолі. Смола попередньо імпрегнована розчином солі багатовалентного металу, осадження проводиться розчином аміаку. З термодинамічної точки зору, при осадженні в іоніті нерозчинної сполуки $\text{Cat}(\text{OH})_z$, енергетично вигідним є укрупнення частинок за рахунок розчинення дрібних утворень і переосадження їх на

більших. Таким чином знижується енергія Гіббса системи за рахунок зменшення площі поверхні частинок. Вплив розміру частинок на їх розчинність відображає рівняння Оствальда-Фрейндліха [126]:

$$\ln \frac{\bar{C}_{Cat(OH)_z}}{C_{Cat(OH)_z,\infty}} = - \frac{\beta V_m \sigma \cos \varphi}{RT r} \quad (8)$$

Тут $\bar{C}_{Cat(OH)_z}$ – концентрація розчиненої сполуки в фазі іоніту, $C_{CatAn,\infty}$ – концентрація насиченого розчину цієї сполуки, β – фактор форми частинок (2.8 для глобул), 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.

Оскільки осадження відбувається не у вільному розчині, а безпосередньо у полімері, рівняння (8) має враховувати цю особливість.

Слід зазначити, що $\bar{C}_{Cat(OH)_z} = [Cat^{z+}] = \frac{\Delta D}{[OH^-]^z}$, де квадратні дужки відповідають рівноважній молярній концентрації. Аналогічно, $C_{Cat(OH)_z,\infty} = [Cat_{\infty}^{z+}]$. Ступень дисоціації NH_4OH (α) може бути визначена у відповідності до закону розведення Оствальда [127]:

$$\alpha = K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{-0.5} \quad (9)$$

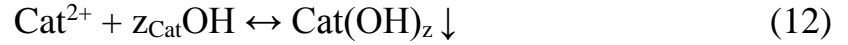
де K_{NH_4OH} – константа дисоціації NH_4OH , C_{NH_4OH} – концентрація. З цього співвідношення видно, що ступень дисоціації визначається з концентрації розчину, при цьому константа дисоціації відноситься до табличних даних. У розчині осаджувача забезпечується певна концентрація іонів OH^- :

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \alpha C_{NH_4OH} \quad (10)$$

З урахуванням формули (9), вираз (10) можна записати як:

$$[OH^-] = K^{0.5} C^{0.5} \quad (11)$$

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 (у нашому випадку – гідроксокомплексів металу) відповідає об'єму іоніту (V_i). В результаті, концентрація іонів OH^- становитиме:

$$[OH^-] = \left(K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5} - \frac{V_i (z_{Cat} \bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{NH_4OH}} \right)^z, \quad (13)$$

де V_{NH_4OH} – об'єм розчину осаджувача, A – обмінна ємність аніоніту. Таким чином:

$$C_{Cat(OH)_z} = \frac{\bar{A}\bar{D}}{\left(K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5} - \frac{V_i (z_{Cat} \bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{NH_4OH}} \right)^z}. \quad (14)$$

Підставляючи цей вираз у рівняння Оствальда-Фрейндліха, отримуємо:

$$r = - \frac{\beta v_m \sigma \cos \varphi}{RT \left[\ln \bar{A}\bar{D} - \ln [Cat_\infty^{z+}] - z \ln \left(K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5} - \frac{V_i (z_{Cat} \bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{NH_4OH}} \right) \right]} \quad (15)$$

У відповідності з рівнянням (15), збільшення температури призводить до формування менших частинок. При підвищенні температури зменшується поверхневий натяг водного розчину, що обумовлює аналогічний результат.

Проте, слід враховувати, що при збільшенні температури змінюються такі параметри, як розчинність гідратованого оксиду та константа дисоціації аміаку (останній параметр проходить через максимум при 80° С). Теоретично, утворенню менших частинок сприяє зменшення концентрації осаджувача та збільшення концентрації розчину солі металу. В останньому випадку посилюється гідроліз. Менші частинки утворюються в іоніті з більшою обмінною ємністю. І, нарешті, для запобігання агрегації необхідно сорбований електроліт має бути видалений з гідрофобних пор.

Розрахунок розміру частинок оксидів багатовалентних металів за рівнянням (15) утруднено, оскільки значення добутку розчинності є невизначеним, зважаючи на те, що при розчиненні таких сполук утворюються іони різного складу. Наприклад, при розчиненні $Zr(OH)_4$ зафіксовано наявність у розчині мономерних катіонів $Zr(OH)_3^+$, $Zr(OH)_2^{2+}$, $Zr(OH)^{3+}$, недисоційованого $Zr(OH)_4$, а також полімерних катіонів $Zr_4(OH)_8^{8+}$ та $Zr_2(OH)_6^{2+}$ [128]. Отже, рівняння (8) дозволяє визначити лише шляхи регулювання розміру частинок при варіюванні того або іншого чинника.

Проте можливо приблизно оцінити розмір частинок, використовуючи рівняння (1) без урахування таких чинників, як кислотність середовища, об'єм іоніту та розчинів тощо. Так, при осадженні ГЦ при 20° С (293 К) з водного розчину, поверхневий натяг останнього становить 0.073 Н м⁻¹. Оскільки молярний об'єм аморфного ГЦ є невизначеною величиною, для розрахунків використовували дані для кристалічного ZrO_2 (2.16×10^{-5} м³ моль⁻¹). У літературі мінімальну концентрацію Zr (чисельник підлогарифмічного дробу рівняння (8)) визначають після витримання малорозчинної сполуки цирконію (наприклад, $ZrSiO_4$ або кристалічного ZrO_2) у водному розчині тієї або іншої кислотності при постійній іонній силі. Для визначення максимальної концентрації (знаменник дробу), використовують свіжоосаджений або навіть й зістарений $Zr(OH)_4$. Найбільша різниця між максимальним та мінімальним значенням концентрацій Zr знаходиться у межах одного порядку (10^{-8} - 10^{-7} моль дм⁻³) [128]. Отже,

найбільше значення $\ln \frac{\bar{C}_{Cat(OH)_z}}{C_{Cat(OH)_z, \infty}}$ дорівнює 2.3. Таким чином, мінімальний діаметр частинок, осадження яких можливе з термодинамічної точки зору, становить 1.5 нм.

Хоча зважаючи на велике різноманіття гідролізованих форм іонів багатовалентних металів, розроблений теоретичний підхід не передбачає точної оцінки розміру частинок, його можна використати для спрямованого формування більших або менших утворень у полімерній основі. Верифікація теоретичного підходу передбачає визначення розміру частинок, отриманих при варіюванні умов осадження.

3.1.2 Експериментальне підтвердження закономірностей осадження гідратованих оксидів металів в аніонообмінному полімері

На рис. 8 наведено ТЕМ-зображення зразків аніонітів, модифікованих ГЦ, які було отримано при різних температурах (концентрація $ZrOCl_2$ становила 0.1 М). При осадженні за умов найнижчої температури (0° С), частинки ГЦ є неагрегованими, їх розмір становить 1-2 нм, вони досить рівномірно розподілені в об'ємі полімеру. Зважаючи на розмір, найбільш вірогідно, що такі наночастинки розташовані у найменших гідрофільних транспортних порах – каналах. Стінки пор стабілізують наночастинки та унеможливають їх агрегацію.

Як видно з діаграми розподілу, що має гаусів характер, розмір домінуючих наночастинок, осаджених при кімнатній температурі, становить 2 нм [129]. Вони знаходяться дуже близько одна від одної, проте не утворюють агрегати, а є ізольованими. Такі наночастинки можуть розташовуватися й у більших гідрофільних порах – кластерах.

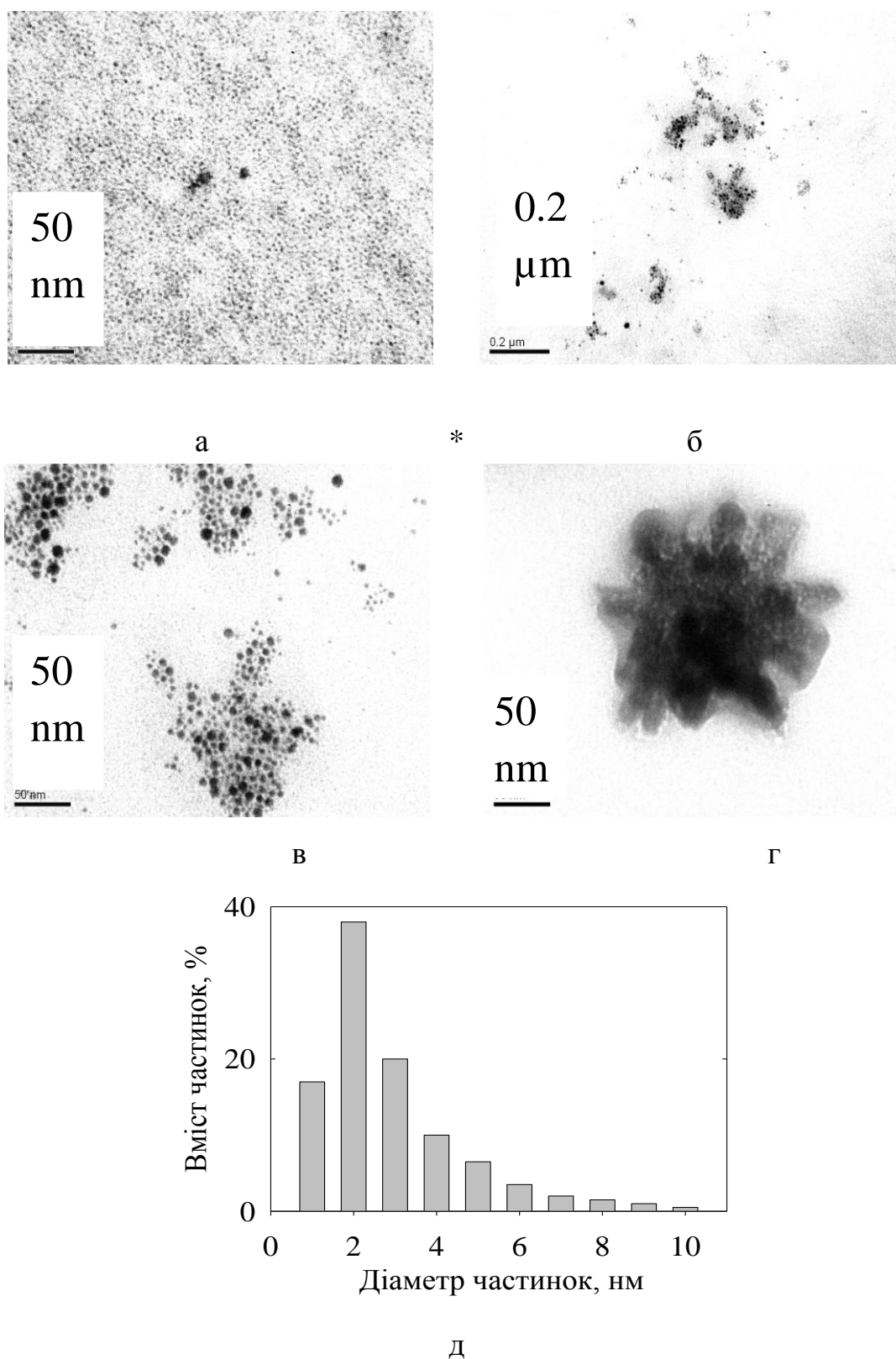


Рисунок 8 – ТЕМ-зображення зразків на основі аніонообмінної смоли, модифікованої наночастинками ГЦ при 0° С (а), 25° С (б, в) та 100° С (г), розподіл частинок за розмірами (д, аналіз даних рис. 8в). Концентрація солі $ZrOCl_2$ – 0.1 М, концентрація осаджувача – 1 М.

Для зразку, отриманого при 100° С, знайдено більші частинки (≈ 200 -300 нм) із нерівними краями. Їх форма є близькою до сферичної. Видно, що ці частинки складаються із наночастинок (≈ 30 -40 нм), тобто являють собою агрегати. Ці агрегати можуть бути розташовані у гідрофобних порах відповідних розмірів – міжгелевих проміжках.

Отримані результати знаходяться у протиріччі із рівнянням (15), у відповідності з яким зростання температури призводить до зменшення розміру частинок. Так, співвідношення поверхневого натягу та температури становить 0.27, 0.24 та 0.15 мН м⁻¹ К⁻¹ для температур 0° С, 25° С та 100° С. Зміна величин константи дисоціації аміаку для цих температур є вкрай незначною. Проте при підвищенні температури від 0° С до 100° С добуток розчинності ГЦ зменшується на декілька порядків: величина $\log PP$ змінюється від -56 до -62 (розмірність концентрацій становить моль дм⁻³), аналогічним є порядок для $\ln \ddot{A}P$ (рис. 1 додатку А) [128]. Водночас, концентрація гідроксокомплексів цирконію у лужному розчині знижується у межах одного порядку (Додаток А). Отже, визначальним фактором є розчинність сполуки, яка осаджується. Агрегації частинок сприяє тепловий рух ланцюгів полімеру: при 100° С стінки пор не виконують стабілізуючу функцію.

Зростання концентрації розчину солі металу призводить до збільшення частинок ГЦ (рис. 9), що знаходиться у протиріччі з рівнянням (8). У сильноконцентрованому розчині цирконій знаходиться у вигляді розчинних гідроксокомплексів, склад яких за літературними даними відповідає приблизно $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]_n^{8+}$ [130]. Іншими словами, у координаційному оточенні цирконію домінують молекули води. В результаті повного гідролізу (утворення нерозчинних сполук) формуються нейтральні гідроксокомплекси складу $[Zr_4(OH)_{16}(H_2O)_8]_n$, тобто у координаційному оточенні переважають гідроксильні групи. Розбавлення розчину призводить до посилення гідролізу, тобто до формування сполук, склад яких є проміжним між катіонними комплексами $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]_n^{8+}$ та нейтральними $[Zr_4(OH)_{16}(H_2O)_8]_n$

(зменшення z_{Cat}). Збільшення величини z (осадження з більш концентрованою розчином) призводить до утворення більших частинок, розмір яких становить 10-50 нм (порівняти рис. 9 з рис. 8б, в). Частинки утворюють агрегати розміром 100-400 нм.

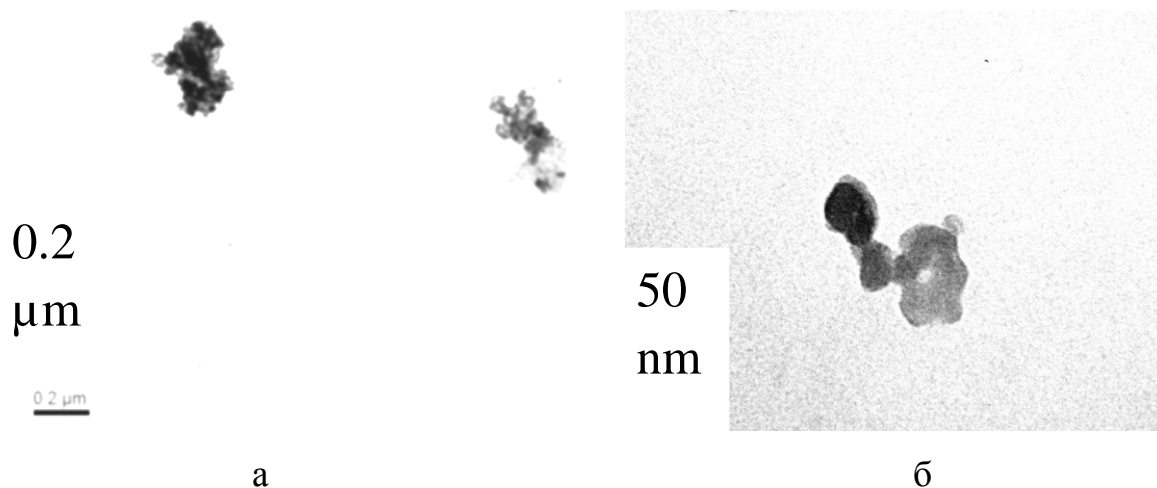


Рисунок 9 – ТЕМ зображення зразка, одержаного при температурі 25 °С.

Концентрація солі ZrOCl_2 – 1 М, концентрація осаджувача – 1 М.

Зменшення концентрації осаджувача з 1 М до 0.01 М призводить до формування більших первісних частинок, розмір яких становить $\approx 5-6$ нм (рис. 10, порівняти з рис. 8б, в). Інкорпоровані наночастилки утворюють острівці, де вони розташовані досить близько одна від одної, але кількість наночастинок у таких острівцях становить 3-5. Це значно нижче, ніж у випадку зразка, отриманого з використанням більш концентрованою осаджувача. Знайдено також невеликі агрегати ($\approx 50-100$ нм), проте аналіз СЕМ зображень свідчить про їх невеликий вміст. Розмір первісних частинок становить ≈ 10 нм. Отже, частинки ГЦ, одержаного осадженням з менш концентрованою розчином, здебільшого неагреговані. Вони, ймовірно, локалізовані у кластерах, у той час як агрегати займають міжгелеві проміжки.

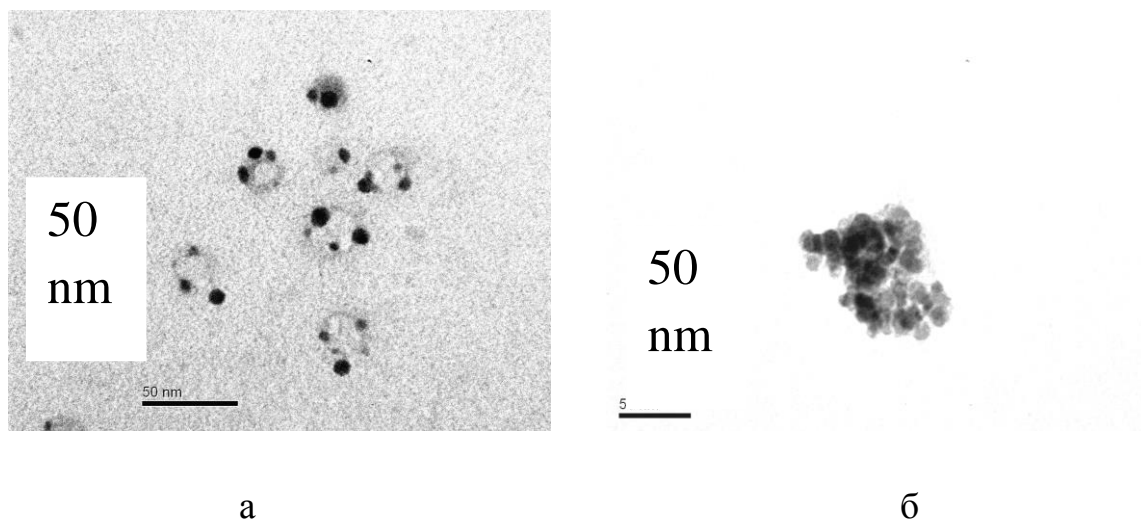


Рисунок 10 – ТЕМ зображення зразку, модифікованого ГЦ шляхом осадження 0.01 М розчином NH_4OH при 25°C . Концентрація ZrOCl_2 становила 1 М.

Одержані результати знаходяться у відповідності з рівнянням (15): зменшення концентрації осаджувача ($c_{\text{NH}_4\text{OH}}$) призводить до формування більших частинок. Слід особливо підкреслити, що в інтервалі рН розчину NH_4OH , який відповідає концентраціям 0.01-1 М, розчинність ГЦ практично не змінюється (див. додаток А).

При одночасному зменшенні концентрацій солі металу та осаджувача до 0.01 М (для кожного компоненту) утворюються острівці неагрегованих частинок (рис. 11). Розмір частинок становить 3-5 нм, а розмір острівця – до 100 нм. У випадку більш концентрованих розчинів, наночастинки зосереджені на ділянці розміром до 200 нм (див. рис. 8б, в). Розмір первісних частинок у цьому зразку та у зразку, отриманому при осадженні з 0.1 М ZrOCl_2 розчином аміаку (1 М), є дещо меншим.

При зменшенні концентрації солі на порядок (з 0.1 М до 0.01 М), а концентрації осаджувача – на 2 порядки (з 1 М до 0.01 М), розмір інкорпорованих частинок не збільшується. Зважаючи на порядок величин концентрацій, вміст солі в іоніті є домінуючим фактором, що визначає розмір частинок неорганічного іоніту. У відповідності з рівнянням (8), визначальним параметром є \bar{c}_{cat} . Дійсно, при зменшенні концентрації

осаджувача з 1 до 0.01 М та солі з 0.1 до 0.01 М, добуток $K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5}$ зменшується у 10 разів, а добуток $\bar{C}_{Cat} V_i$ – у $10 z_{Cat}$ разів. Отже, при варіюванні концентрації солі значення від'ємника $z_{Cat} \ln \left(K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5} - \frac{V_i (z_{Cat} \bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{NH_4OH}} \right)$ змінюються швидше, ніж при варіюванні концентрації осаджувача. У нашому випадку, зниження параметру \bar{C}_{Cat} і, відповідно, z_{Cat} призводить до зменшення розміру інкорпорованих частинок.

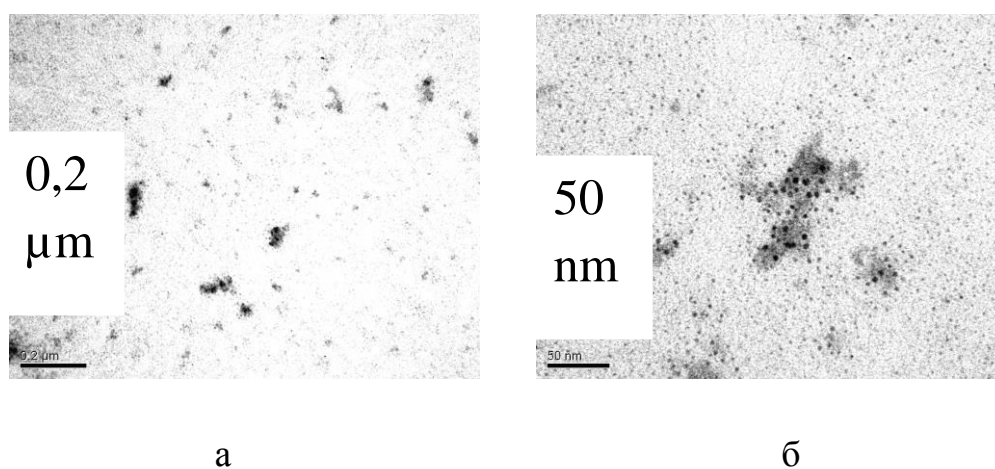


Рисунок 11 – ТЕМ зображення зразку, модифікованого ГЦ шляхом осадження з 0.01 М розчину NH_4OH при $25^\circ C$. Концентрація $ZrOCl_2$ становила 0.01 М.

У відповідності з рівнянням (15), збільшення молярного об'єму сполуки призводить до збільшення її частинок. Зважаючи на невизначеність складу гідратованих оксидів, цей параметр можна оцінити лише приблизно з молекулярної маси та істинної густини. Цей параметр наведений у додатку А для кристалічних модифікацій оксидів та гідроксидів цирконію, титану, стануму та феруму. Проте склад деяких гідроксильних сполук, таких як метатитанова та ортоолов'яна кислоти, дуже залежить від способу отримання, тому в літературі величини, з яких можна отримати значення V_m , не наводяться. Вірогідно, ці величини знаходяться у певному інтервалі,

нижня границя якого – молярний об'єм оксиду, а верхня – гідроксиду. Значення V_m для гідроксидів Ti та Zr розрізняються приблизно у 2 рази. Наведено також добуток розчинності для гідроксидів: величина десяткового логарифму варіюється від -50 (Ti(OH)₄) до -62 (Zr(OH)₄). Варто зазначити, що для оксидів титану та цирконію параметри V_m , є близькими. Аналогічна ситуація спостерігається й для гідроксидів цих металів. Можна передбачити, що параметр $\ln \ddot{A}D$ буде, в основному, визначати розмір інкорпорованих частинок. Дійсно, у порівнянні з ГЦ (див. рис. 8б, в), у полімері утворюються, в основному, агрегати (200-250 нм), а розмір первісних частинок ГТ становить ≈ 20 нм (рис. 12).

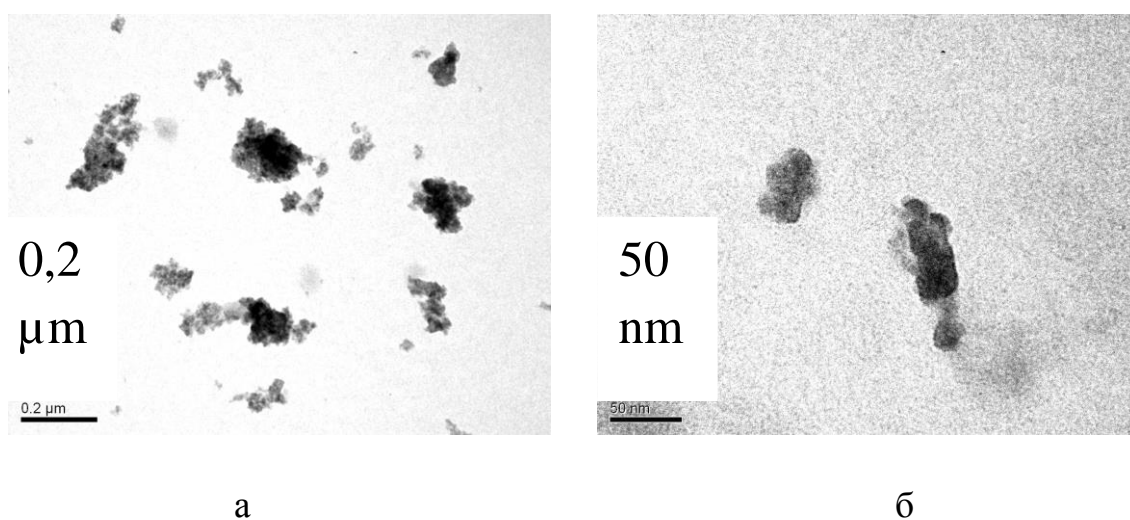


Рисунок 12 – ТЕМ зображення зразку, модифікованого ГТ шляхом осадження з 0.1 М розчину TiCl₄ при 25° С. Концентрація осаджувача становила 1 М.

Для ГФ величини V_m для оксиду та гідроксиду є досить близькими, а добуток розчинності Fe(OH)₃ є більшим, ніж для гідроксидів Zr та Ti. Розміри невеликих агрегатів, які складаються з первісних частинок (до 10 нм) – досягає 50 нм (рис. 13).

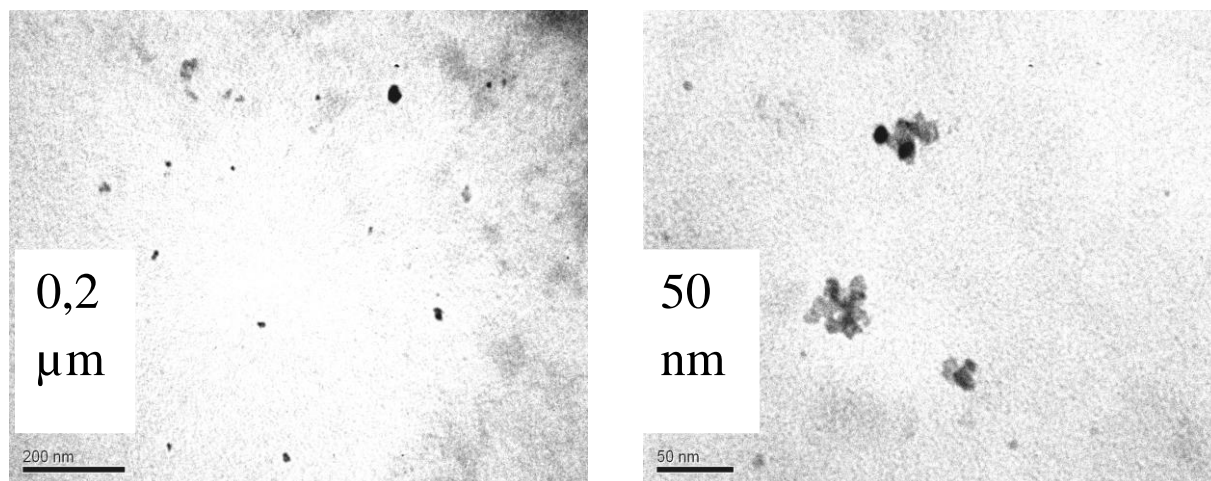


Рисунок 13 – ТЕМ зображення зразку, модифікованого ГФ шляхом осадження з 0.1 М розчину FeCl_3 при 25°C . Концентрація осаджувача становила 1 М.

I, нарешті, ГС, який характеризується дуже низьким добутком розчинності (проміжне положення між ГЦ та ГТ), осаджується у вигляді агрегатів, а розмір первісних частинок становить $\approx 3\text{-}5$ нм (рис. 14).

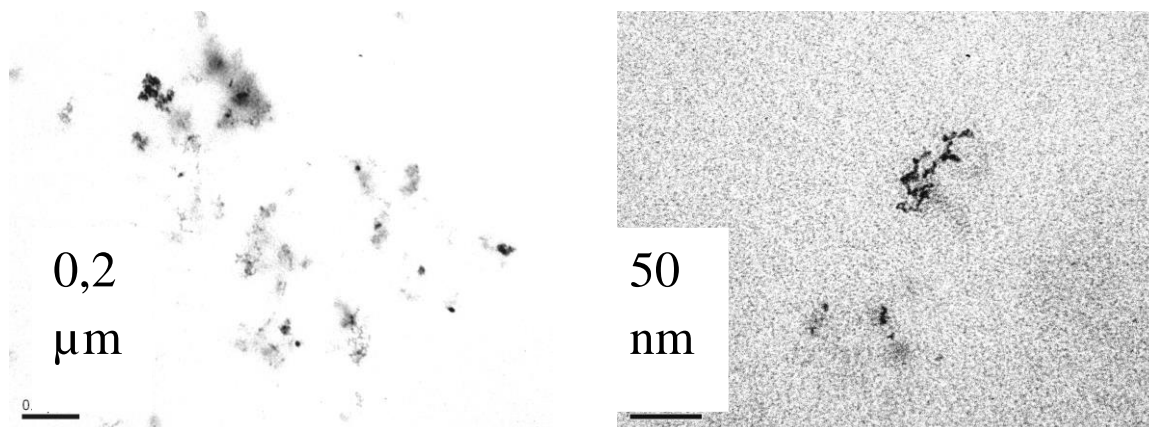


Рисунок 14 – ТЕМ зображення зразку, модифікованого ГС шляхом осадження з 0.1 М розчину SnCl_4 при 25°C . Концентрація осаджувача становила 1 М.

Взагалі, добуток розчинності зменшується у ряду: $\text{ГФ} > \text{ГТ} > \text{ГС} > \text{ГЦ}$. При цьому розмір первісних частинок змінюється практично в аналогічній послідовності: $\text{ГТ} > \text{ГФ} > \text{ГС} \cong \text{ГЦ}$. Таким чином, можна передбачити, що

при осадженні гідроксидів різних металів у полімері, розмір інкорпорованих частинок визначається, в основному, розчинністю сполуки.

Слід зазначити, що частинки гідратованих оксидів утворюються у транспортних порах або у міжгелевих проміжках лише у тому випадку, коли необмінно сорбований електроліт після імпрегнування видалено з великих гідрофобних пор (дефектів структури). Якщо ця умова не дотримана, у порах мікронного розміру осаджуються великі частинки агломеровані частинки неправильної форми (рис. 15). Такі частинки являють собою агрегати, на зображенні видно частинки, розмір яких становить декілька десятків нанометрів. Такі частинки, ймовірно, теж являють собою складні утворення. Як показано далі, формування частинок мікронних розмірів, безумовно, унеможлиблює відтворюваність функціональних властивостей іонообмінних матеріалів.

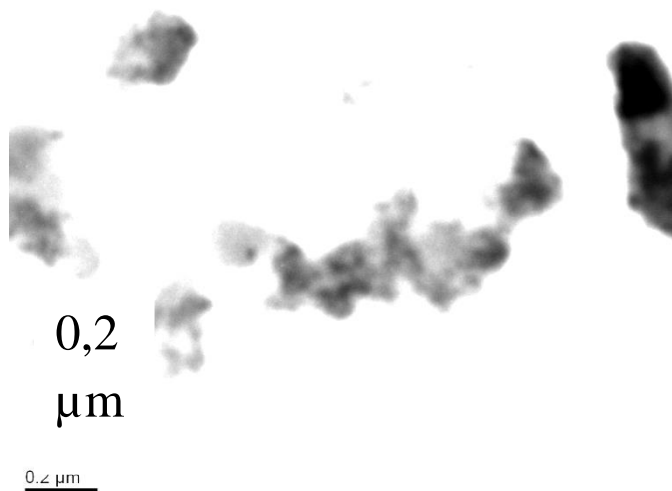


Рисунок 15 – ТЕМ зображення мікронних частинок ГЦ у дефектах структури полімеру.

Логічно передбачити, що найбільший приріст кількості модифікатору у полімері досягається за наявності великих частинок. Можливим шляхом збільшення розмірів малорозчинних гідратованих оксидів є застосування

двокомпонентного модифікатору, до складу якого введено більш розчинний компонент. Експериментальну перевірку цього припущення наведено далі.

3.2 Осадження двокомпонентного модифікатору

При осадженні із комбінованих розчинів, які містять SnCl_4 та FeCl_3 або ZrOCl_2 та FeCl_3 , можуть утворюватися подвійні оксиди або суміш однокомпонентних сполук. Як встановлено попередньо методом рентгенофазового аналізу для гідратованих оксидів, які не введені до полімерної матриці, такі матеріали є аморфними: на рентгенограмі спостерігається характерне гало (рис. 16). Окрім того, електронна провідність для аморфних гідратованих оксидів не притаманна. Отже на ТЕМ зображенні більш контрастними є частинки гідратованих оксидів металів з більшою атомною масою ($\text{Sn} - 119$, $\text{Zr} - 91$), які є більш важкими у порівнянні з Fe (56).

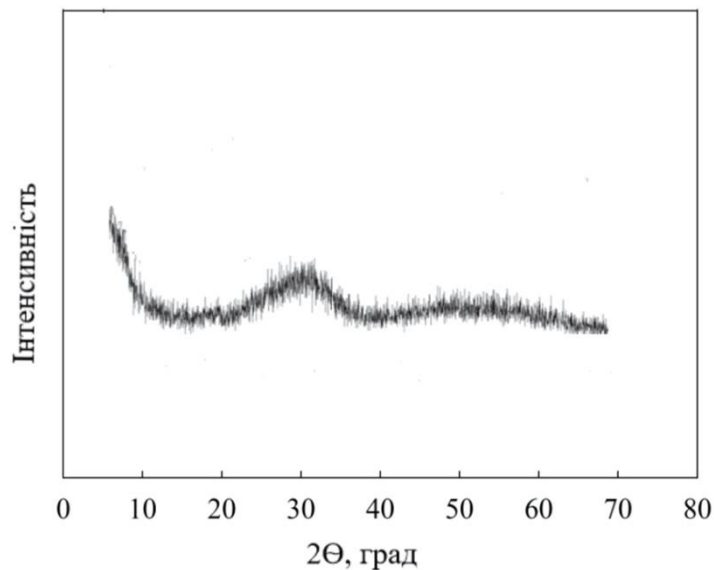


Рисунок 16 – Рентгенограма оксидного матеріалу, осадженого з комбінованого розчину ZrOCl_2 та FeCl_3 .

ГФ утворюють достатньо великі частинки розміром до 150 нм, які, ймовірно, являють собою агрегати (рис. 17). До цих утворень інкорпоровані менші частинки ГЦ (20-50 нм) або ГС (10-30 нм). Фактично, утворюються

структури типу "ядро-оболонка". Ядром є менш розчинний гідратований оксид, а оболонкою – більш розчинний.

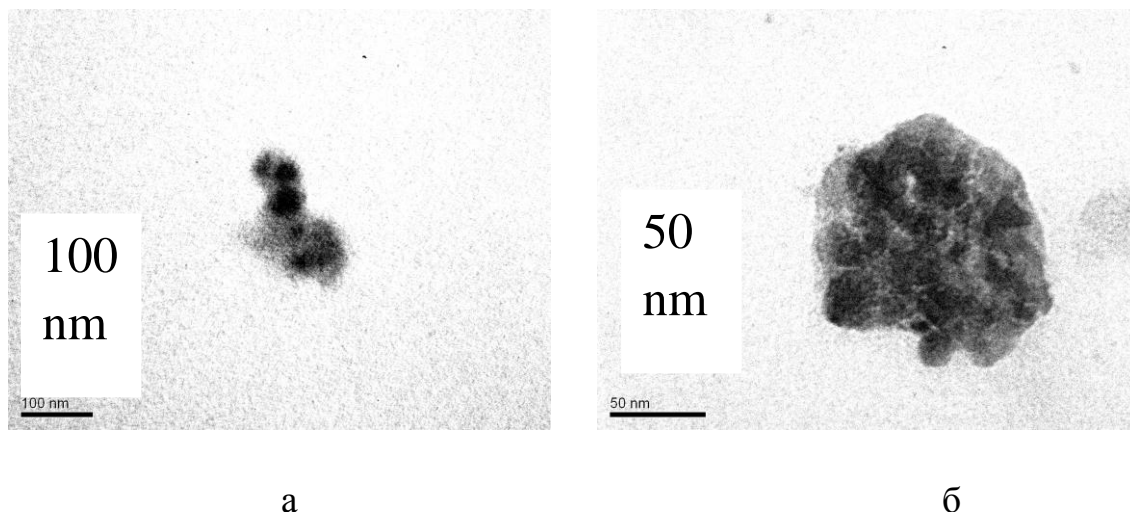


Рисунок 17 – ТЕМ зображення зразку, модифікованого одночасно ГЦ та ГФ (а), ГС та ГФ (б). Концентрація суміші солей – 0.1 М по кожному компоненту, а осаджувача – 1 М.

Додатковим підтвердженням утворення двох фаз у полімері є дані ІЧ спектроскопії. Характеристичні частоти для композиту, який містить ГЦ та ГФ, наведені в табл. 2 (для інтерпретації використовували дані [123]), а спектр – на рис. 18.

Таблиця 2 – Характеристичні частоти ІЧ спектру композиту, модифікованого ГЦ та ГФ

Положення смуги, cm^{-1}	Коливання
3415	ν ОН
1634	δ ОН
1600-1000	ν Ме-ОН
1000-400	ν Ме-О та ν Ме-О- Ме

Стосовно композиту, який містить лише ГЦ (рис. 19), смуги відповідають валентним коливанням Zr–O (поверхневі групи Zr–OH, 927 cm^{-1}), Zr–O–Zr (ядра первинних частинок, широка смуга при $550\text{--}750\text{ cm}^{-1}$), Zr–O (ядра частинок, 462 cm^{-1}). У випадку ГФ, відносно інтенсивна смуга при 887 cm^{-1} відповідає валентним коливанням Fe–O. Пік в області $1020\text{--}1024\text{ cm}^{-1}$ є характерним для $\gamma\text{-FeOOH}$ [123].

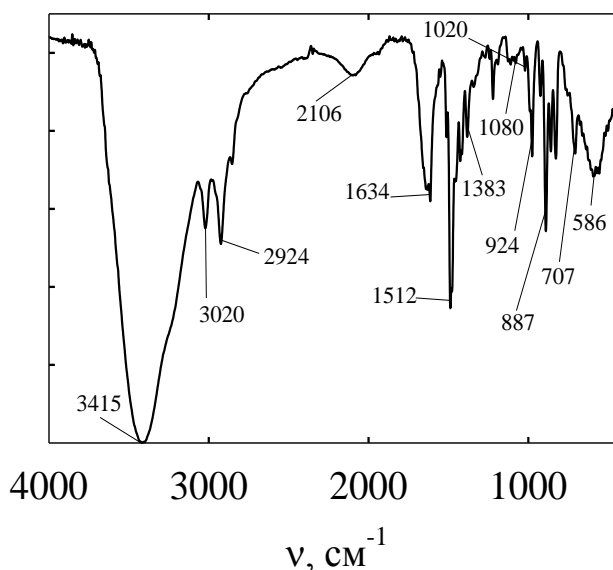


Рисунок 18 – ІЧ спектр композиту, який було отримано шляхом одночасного інкорпорування ГЦ та ГФ до аніонообмінної смоли Dowex SBR-P. Наведено дані для інтервалу частот $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Для композитів, що містять ГЦ та ГФ, незалежно від кількості циклів модифікування, характерною є наявність смуг, що відповідають коливанням груп Me–O та Me–O–Me. Так, для одноразово модифікованого композиту чітко видно піки при 586 , 707 та 887 cm^{-1} , які свідчать про наявність зв'язків Zr–O–Zr (широка смуга при $550\text{--}750\text{ cm}^{-1}$), валентним коливанням Fe–O. Простежується також смуга, що є характерною для $\gamma\text{-FeOOH}$ [123]. У випадку шестиразово модифікованого іоніту спостерігаємо подібну картину, тобто виявляються смуги, які відповідають коливанням цих зв'язків, іноді незначно зміщуються частоти.

Для іоніту, який містить лише ГФ, в області 800-1000 cm^{-1} простежуються смуги, що відповідають валентним коливанням Fe–O та γ -FeOОН [123]. Смуги при 460-470 та 550-560 cm^{-1} є ще одним доказом наявності груп Fe–O.

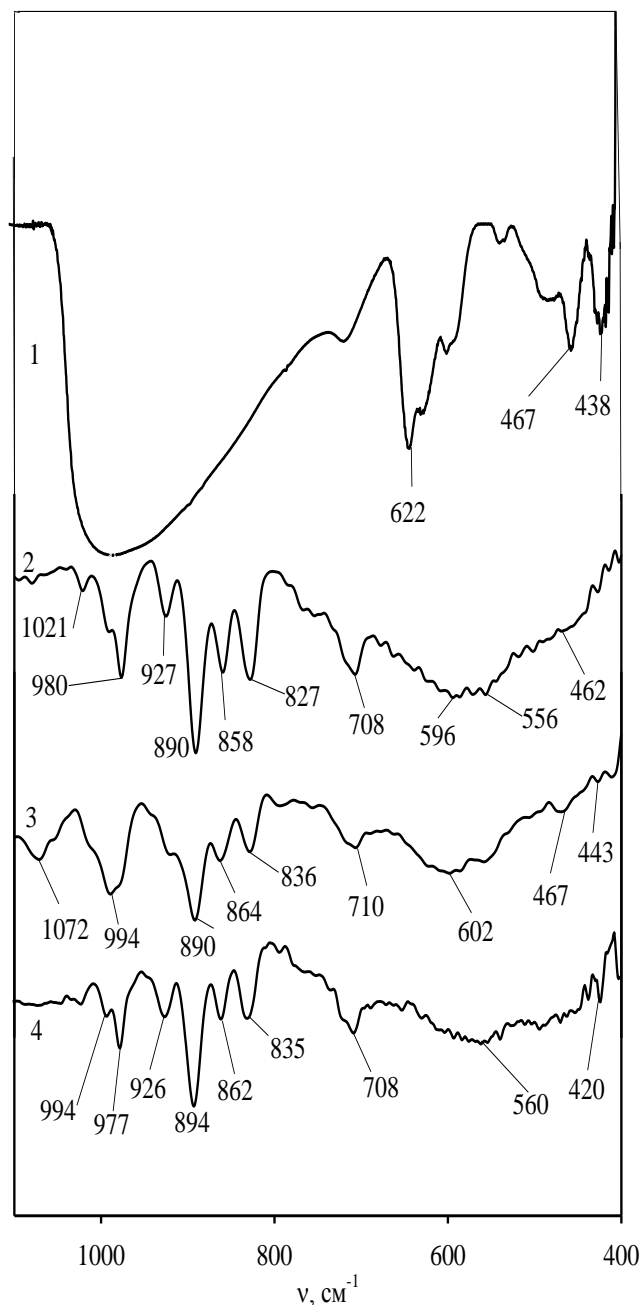


Рисунок 19 – ІЧ спектри зразків композитів: 1 –ГЦ; 2, 3 – композити, 1 та 6 циклів модифікування ГЦ та ГФ; 4 – ГФ. Наведено дані для інтервалу частот 1100-400 cm^{-1} .

Окремі смуги, характерні для ГЦ та ГФ, є додатковим свідченням того, що гідратовані оксиди цих металів існують у полімері у вигляді окремих фаз.

Оскільки інкорпоровані частинки являють собою додаткові осмотичні центри в іонообмінній смолі, вони мають зумовлювати зміни пористої структури полімеру. Це питання розглянуто далі.

3.3 Пориста структура полімерного іоніту та композитів, модифікованих неагрегованими наночастинками ГЦ

В літературі міститься небагато відомостей щодо застосування порометричних методів до сухих іонообмінних полімерів (адсорбція-десорбція азоту, ртутна порометрія) [14]. Такі методи не є інформативними, адже пориста структура таких матеріалів формується лише у розчиннику. У сухому вигляді ці матеріали є склоподібними. В якості прикладу на рис. 20 наведено диференціальний розподіл об'єму пор за радіусами для іоніту Dowex SBR-P. Проте варто зазначити, що на порограмі простежуються піки, характерні для кластерів, каналів та міжгелевих проміжків, хоча їх об'єм є вкрай незначним ($0.01 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ за методом ВЖН). Об'єм мікропор, розрахований за методом Дубініна-Радушкєвіча, становить $0.02 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. Максимуми на порограмах відносяться до неоднорідностей сухого полімеру, з яких формуються пори. Метод діагностує неоднорідності на поверхні гранул іоніту, оскільки проникнення адсорбату (азоту) до зерен є неможливим.

У цьому підрозділі розглянуто також пористу структуру аніоніту, який містить неагреговані наночастинки ГЦ (див. рис. 8б, в). Композит отримано шляхом осадження при 25° C з 0.1 M розчину ZrOCl_2 при використанні 1 M розчину осаджувача. Вміст модифікатора у композиті становив $\approx 2 \text{ мас. \%}$. Для досліджень використовували метод еталонної контактної порометрії, який дозволяє досліджувати пористу структуру на рівні мікро-, мезо- та макропор в інтервалі радіусів пор (r) $1\text{-}100 \text{ мкм}$ [14, 119]. Оскільки термічна обробка при 70° C перед вимірюваннями не передбачає повного зневоднення неорганічної складової, результати відносяться лише до полімеру.

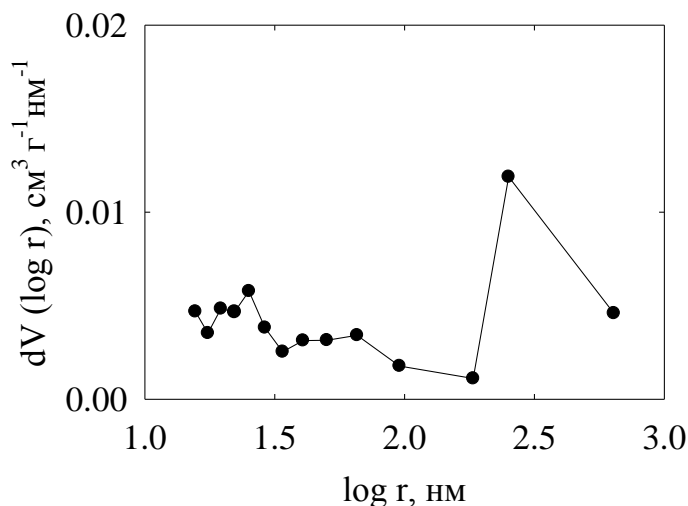


Рисунок 20 – Диференціальний розподіл пор за радіусами для іоніту Dowex SBR- P, одержаний за методом десорбції азоту.

На рис. 21 наведено ізотерми десорбції води для вихідного та модифікованого іонітів. Ізотерми характеризуються плавним підйомом при низьких значеннях P/P_s (мікропори), наявністю плато (частина мезопор) та різким підйомом (більші мезопори та макропори). Ізотерми адсорбції для зразків, які досліджувалися, є досить близькими одна до одної, що зумовлено невеликим вмістом неорганічного модифікатору у композиті. Тим не менш, при введенні неорганічної складової спостерігається тенденція до зниження вмісту води у полімері. Із значень, які відповідають повному заповненню поверхні моношаром адсорбату (плато перед крутим підйомом), розраховано кількість молекул води в гідратних оболонках протиіонів (OH^-) та фіксованих іонів $-\text{NH}_4^+$.

Для вихідного іоніту розрахунки проводили за формулою:

$$n = \frac{A_{H_2O}}{A_p V_{H_2O}}, \quad (16)$$

а для композиту:

$$n = \frac{A_{H_2O}}{A_p V_{H_2O} (1-m)}, \quad (17)$$

де A_{H_2O} – величина адсорбції води, V_{H_2O} – молярний об'єм води ($0.018 \text{ см}^3 \text{ ммоль}^{-1}$), A_p – повна обмінна ємність вихідної смоли, m – масова доля неорганічної складової.

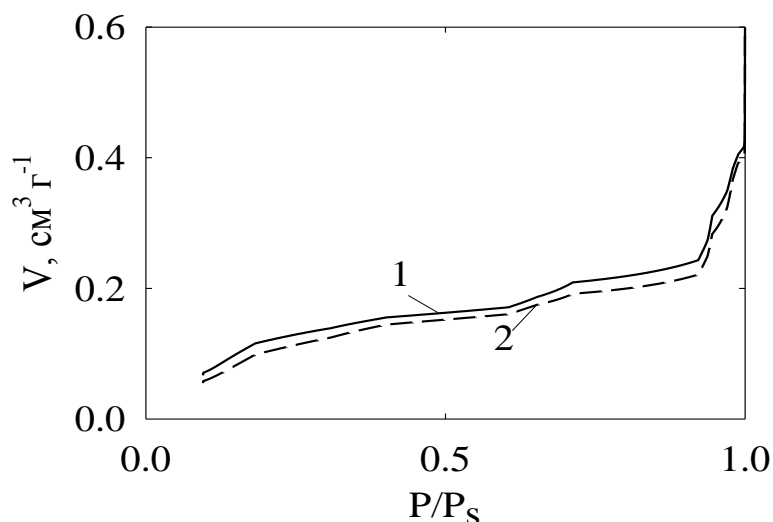


Рисунок 21 – Ізотерми десорбції води для полімерного аніоніту (1) та композиту (2), який містить неагреговані наночастинки ГЦ.

Оскільки повне зневоднення полімеру неможливе через його деструкцію при підвищеній температурі, розрахунок дозволяє оцінити лише відносну зміну кількості молекул води у гідратних оболонках. Слід зазначити, що модифікування призводить до деякого зростання величини n (табл. 3).

Тиск набухання (π) при однаковому вмісті води у різних зразках, можна розрахувати за формулою [29]:

$$RT \ln(P' / P'') = (\pi' - \pi'') v_{H_2O} \quad (18)$$

де P' та P'' відповідають вихідному іоніту (у даному випадку, іоніту, тиск набухання для якого є відомим) та композиту відповідно. Передбачали, що

величина P' відноситься до тиску набухання Грегора для іоніту типу Dowex-X із вмістом зшиваючого агенту 8 % ([29]). Використовували також припущення, що для вихідної смоли величина π відповідає тиску набухання при $P'/P''=1$, останнє значення наведено у [29] і становить $\approx 1.5 \times 10^7$ Па.

Таблиця 3 – Гідратація полімерного іоніту та композиту, який містить неагреговані наночастинки ГЦ

Аніоніт	P/P_s^*	P/P_s^\dagger	π , Па [*]	π , Па [†]	n^*	n^\dagger
Полімерний	0.36	0.92	1.5×10^7		2.59	4.34
Композит	0.46	0.94	$4.8 \cdot 10^7$	$1.8 \cdot 10^7$	2.66	4.43

Як видно з таблиці, модифікування наночастинками призводить до збільшення тиску набухання. Результатом цього є тенденція до зростання кількості молекул води у гідратних оболонках фіксованих іонів та протиіонів, оскільки збільшення тиску набухання призводить до розкручування клубків макромолекул. В результаті збільшується відстань між функціональними групами та добудовується гідратна оболонка фіксованих іонів та протиіонів. З формальної точки зору, неагреговані наночастинки можна розглядати як додатковий зшиваючий агент, збільшення вмісту якого в полімері призводить до зростання тиску набухання.

Оскільки умови попередньої термообробки іонітів не забезпечують зневоднення неорганічної складової, порограми відносяться тільки до полімеру. На інтегральних порограмах (залежностях об'єму пор (V) від

* $V_{H_2O} = 0.15 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$;

† $V_{H_2O} = 0.25 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

радіусу (r) помітно кілька півхвиль (рис. 22а). Площа кожного піку диференціальних порогам (рис. 22б) відповідає об'єму тих або інших пор. Мікропори, які визначаються за перетином інтегральної порогам з віссю ординат, а також невеликі пори ($r = 2.5$ нм), вочевидь, відповідають каналам. Пори, радіуси яких становлять 16 нм, відносяться до кластерів, а 40 нм – до міжгелевих проміжків. Найбільші макропори ($r = 630-1000$ нм) відповідають структурним дефектам. Варто зазначити, що модифікування призводить до деякого зменшення об'єму всіх типів пор.

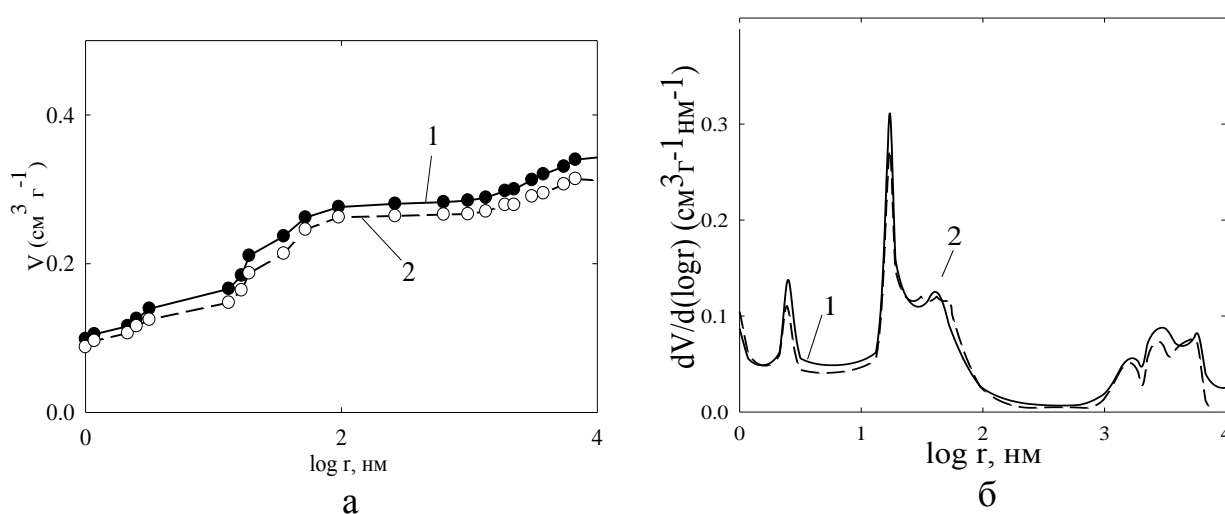


Рисунок 22 – Інтегральні (а) та диференціальні (б) порогам, отримані для вихідного (1) та композиційного іоніту (2), який містить неагреговані наночастинки ГЦ (2).

Таким чином, метод еталонної контактної порометрії є найбільш інформативним методом вивчення пористої структури набряклих іонообмінних полімерів та полімерної складової органо-неорганічних композитів. У випадку повітряно-сухих матеріалів інформацію щодо розміру неоднорідностей, з яких формуються пори, можна отримати методом малокутового розсіювання рентгенівських променів.

3.4 Застосування методу малокутового розсіювання рентгенівських променів для вивчення полімерного іоніту та композиту, модифікованого наночастинками ГЦ

Із використанням методу малокутової рентгенівської дифрактометрії досліджували вихідний полімерний іоніт Dowex SBR-P та органо-неорганічний іоніт, що містив інкорпоровані наночастинки ГЦ.

На рис. 23 наведено криві розсіювання $I-q$ (де I – інтенсивність, q – хвильовий вектор) представлені у подвійних логарифмічних координатах.

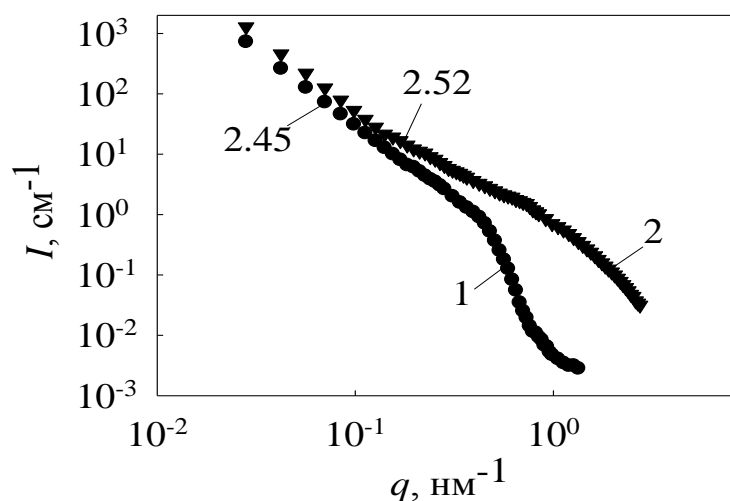


Рисунок 23 – Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів у білогарифмічних координатах. Зразки: вихідний іонообмінний полімер (1), іоніт, модифікований неагрегованими наночастинками ГЦ (2).

Для полімерного іоніту крива розсіювання є лінійною у широкому інтервалі значень q ($q=0.028-0.38 \text{ nm}^{-1}$), тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки до осі абсцис становить 2.52, що відповідає просторовим розмірам $\frac{2\pi}{q}$ в діапазоні від 17 до 224 нм. Це означає, що вказана область відповідає впорядкованим ділянкам повітряно-сухого полімеру. Діапазон $q=0.37-1.2 \text{ nm}^{-1}$ (4.5-17 нм), який відноситься до області різкого зменшення

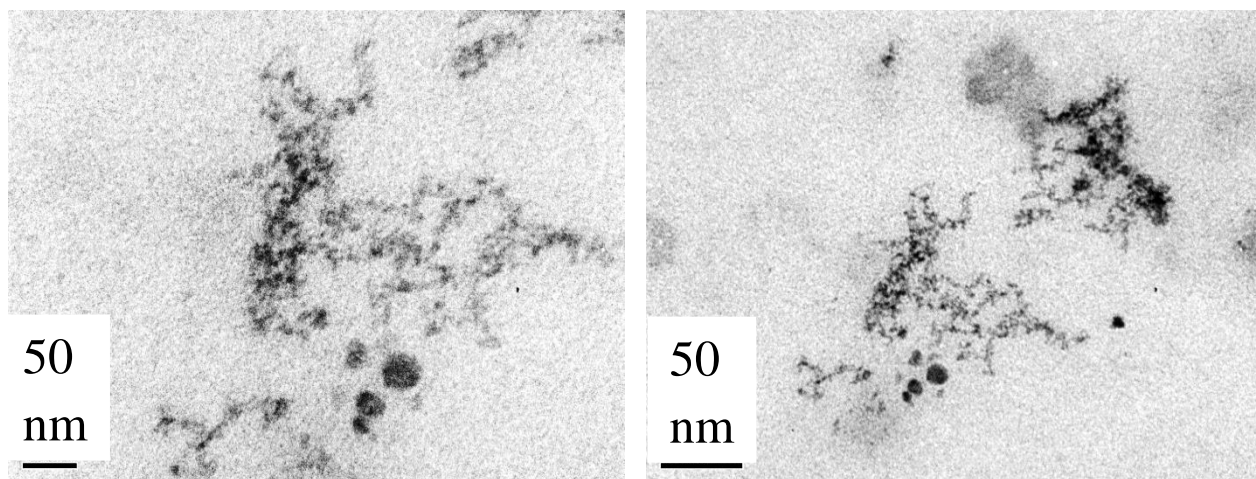
інтенсивності, відноситься до нанорозмірних неоднорідностей, з яких при набуханні утворюються кластери.

Як показано далі, кластери є нестійкими до дії органічних розчинників, що, безумовно впливає на морфологічні особливості неорганічного модифікатору у полімері.

3.5 Особливості формування частинок гідратованих оксидів у середовищі, що містить органічний розчинник

Морфологія інкорпорованих частинок залежить від природи розчинника. Так, при осадженні ГС з водно-гліцеринової суміші утворюються розгалужені дендритні агрегати протяжністю 30-100 нм, які складаються з наночастинок розміром до ≈ 5 нм (рис. 24). Зважаючи на розміри, дендрити, вочевидь, утворюються у міжгелевих проміжках.

При випалюванні полімеру неорганічні наночастинок спікаються, при цьому утворюються більші досить однорідні частинки розміром 50-100 нм (рис. 25). Форма цих частинок є близькою до сферичної.



а

б

Рисунок 24 – ТЕМ зображення зразку, модифікованого ГС шляхом осадження з 0.1 М розчину SnCl_4 при 25°C . Концентрація осаджувача становила 1 М.

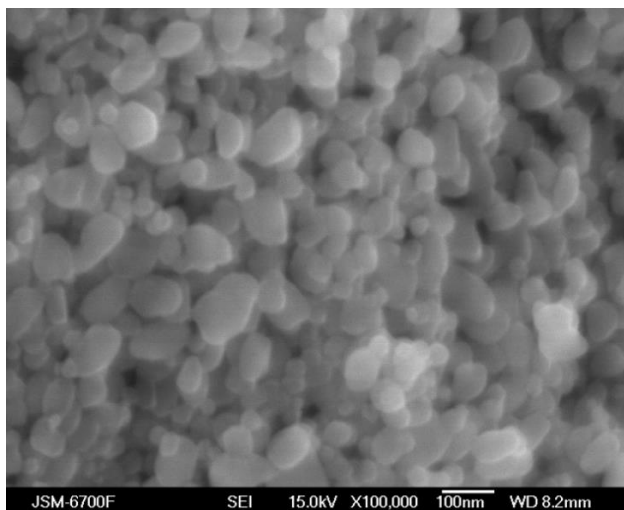


Рисунок 25 – СЕМ зображення SnO_2 (оксид отримано після випалювання аніонообмінного полімеру).

При контакті іоніту з розчином, який містить органічні речовини, відбувається адсорбція останніх на гідрофобних ділянках полімерних ланцюгів [29]. Це, вірогідно, призводить до трансформації пористої структури полімеру та впливає на стан і розмір інкорпорованих частинок. Іншою причиною такої трансформації може бути посилення електростатичного відштовхування функціональних груп при зменшенні діелектричної проникності розчинника. При 25°C ця характеристика становить 81 для води та 42.5 для гліцерину. При змішуванні цих компонентів реалізується проміжна величина діелектричної проникності.

Підтвердженням реструктуризації полімеру є дані TEM вихідного іоніту та іоніту, обробленого водно-гліцериновою сумішшю (рис. 26). Попередньо іоніт переводили у HCrO_4^- -заміщену форму (концентрація хромвісного розчину становила 0.001 М). Вказана концентрація забезпечує неповну участь функціональних груп аніонообмінної смоли в іонному обміні, отже частина неоднорідностей залишається вільною від іонів-замісників. Такі області спостерігаються на TEM зображенні як круглі білі плями. Видно, що для іоніту, обробленого осаджувачем, розмір таких неоднорідностей є меншим у порівнянні з вихідною смолою. Таким чином, варто очікувати, що

розмір пор іоніту після контакту з розчином, який містить органічні речовини, буде також меншим.

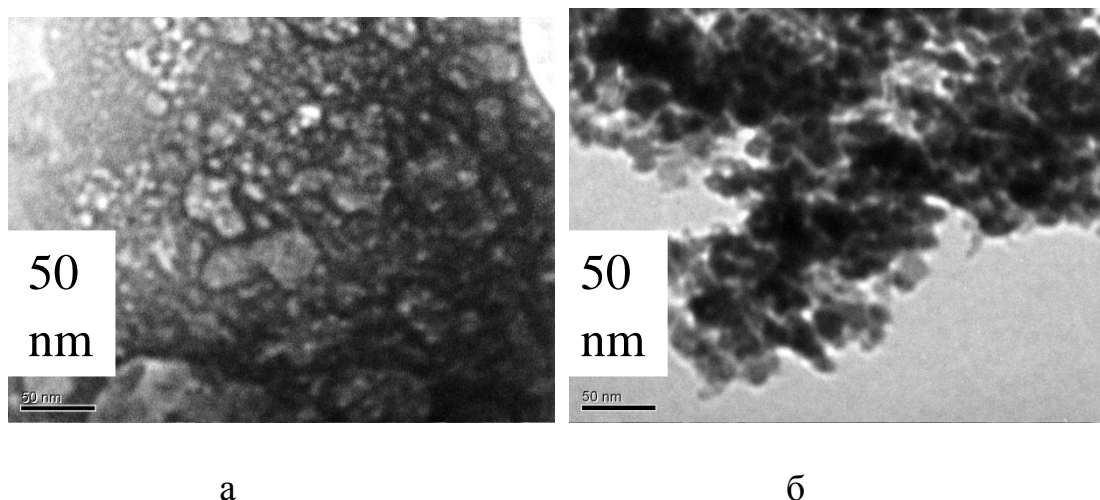


Рисунок 26 – ТЕМ-зображення вихідної смоли (а) та зразку, обробленого органічним осаджувачем (б). Неоднорідності полімеру (круглі білі плями) відтінені HCrO_4^- (темний фон).

Підтвердженням реорганізації іонообмінного полімеру під впливом водно-органічної суміші є дані ЯМР спектроскопії. У цьому випадку використовували катіоніт КУ-2-8 як модельний об'єкт. При переводі катіоніту до певної заміщеної форми можна прослідкувати місцезнаходження іонів-замісників. Отримували ЯМР ^{23}Na спектр катіонообмінної смоли у повітряно-сухому стані, яку було попередньо переведено до відповідної заміщеної форми. Заміщену форму іоніту імпрегнували водно-гліцериновою сумішшю, потім вимивали її з фази іоніту промиванням водою. Полімерний катіоніт висушували при кімнатній температурі до постійної маси. Спектри зразку до та після імпрегнування демонструє 2 сигнали (рис. 27).

Співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів у слабкому та сильному полі становить 1:4. Для смоли, обробленої органічним розчинником, сигнал у слабкому полі стає ширшим, а його інтегральна інтенсивність зростає. Наявність двох сигналів пов'язана з різними станами Na (протионів функціональних груп). Таким чином, частина функціональних груп у сухому полімері формує неоднорідності, а частина знаходиться поза

цими неоднорідностями. Виходячи з літературних даних щодо пористої структури набряклих іонообмінних полімерів, можна стверджувати, що одна частина груп, яка формує неоднорідності, входить до складу кластерів гідратованого полімеру, а друга – до каналів. Імпрегнування іоніту гліцерин-вмісним розчинником призводить до зміни співвідношення кількості таких груп.

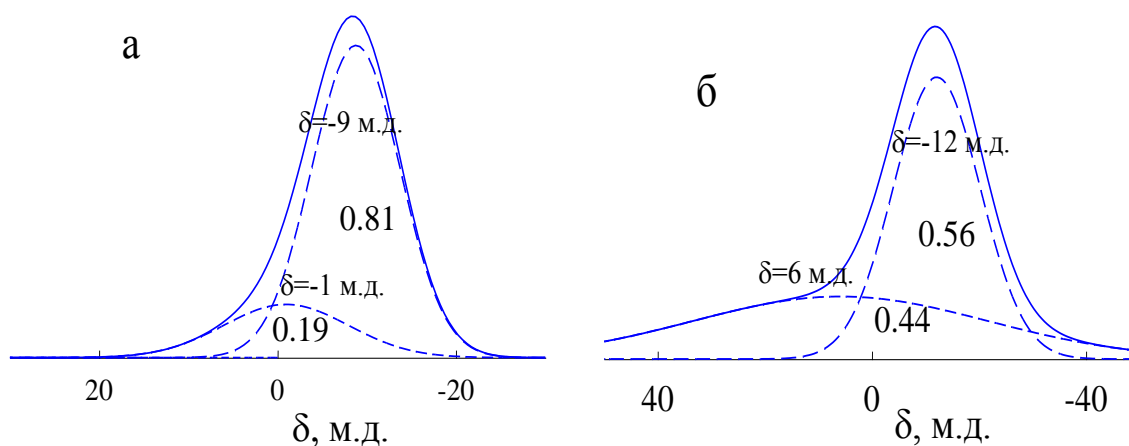


Рисунок 27 – ЯМР ^{23}Na спектри катіонообмінної смоли КУ-2-8 – вихідної (а) та після імпрегнування органічним осаджувачем (б).

Підтвердженням реорганізації пористої структури іонітів під впливом гліцерин-вмісного розчинника є дані еталонної контактної порометрії (рис. 28). Дійсно, при обробці органічним розчинником аніонообмінної смоли значно збільшується мікропористість. Піки порограм, які відповідають кластерам та міжгелевим проміжкам, також зсуваються у бік менших значень r . При цьому міжгелеві проміжки стають більш регулярними: на порограмі для реорганізованого полімеру відповідний пік знаходиться при $\log r = 0.62$ (нм). Смуга, що відповідає кластерам, зсувається до $\log r = 0.45$ (нм).

Для іоніту, модифікованого ГС у водно-гліцериновому середовищі, знайдено зсув смуг до $\log r = 0.16$ (нм) (кластери) та 0.37 (нм) (міжгелеві проміжки). Таким чином, дендритні агрегати, які розташовані у міжгелевих проміжках, стискають кластери. Це можливо за рахунок того, що на поверхні частинок розташовані функціональні групи, які є додатковими осмотичними

центрами і роблять суттєвий внесок до тиску набухання. В даному випадку напівпроникність, яка є необхідною для реалізації осмотичних явищ в системі гідрофобні пори – гідрофільні пори, забезпечується за рахунок каналів.

Така реорганізація пористої структури аніоніту під впливом модифікування при одночасній реорганізації, безсумнівно, впливає на функціональні властивості іонітів. Це питання розглянуто у наступному розділі.

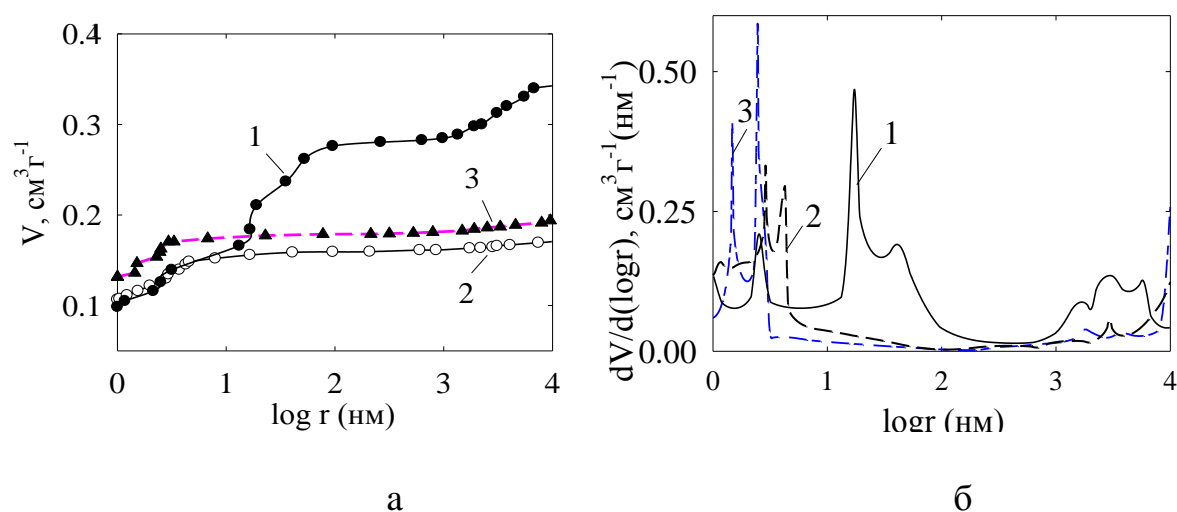


Рисунок 28 – Порограми: а – інтегральна, б – диференціальна; 1 – вихідний аніонообмінний іоніт, 2 – аніонообмінна смола, оброблена водно-гліцериною сумішшю, 3 – композит, отриманий при осадженні ГС з водно-гліцериною суміші.

Для вивчення впливу модифікатора на дегідратацію композитів, повітряно-сухі зразки вихідної немодифікованої аніонообмінної смоли (рис. 29а) та композити були досліджені методом термогравіметрії. В якості прикладу на рис. 29б-г наведено термограми для зразків, які містили ГС у вигляді дендритних агрегатів. При висушуванні набряклої аніонообмінної смоли на повітрі передусім видаляється незв'язана вода, яка знаходиться у гідрофільних порах, розмір яких є найменшим (згідно з рівнянням Кельвіна). Остаточна кількість води залишається у великих гідрофобних порах: ця

незв'язана вода й видаляється при термогравіметричних вимірюваннях. При температурі, яка перевищує 100°C , видаляється остаточна кількість води, асоційованої з функціональними групами: цю воду не вдається видалити при сушінні іоніту на повітрі. Оскільки при температурі, вищій за 100°C , відбувається деструкція полімеру, вимірювання проводили у середовищі азоту.

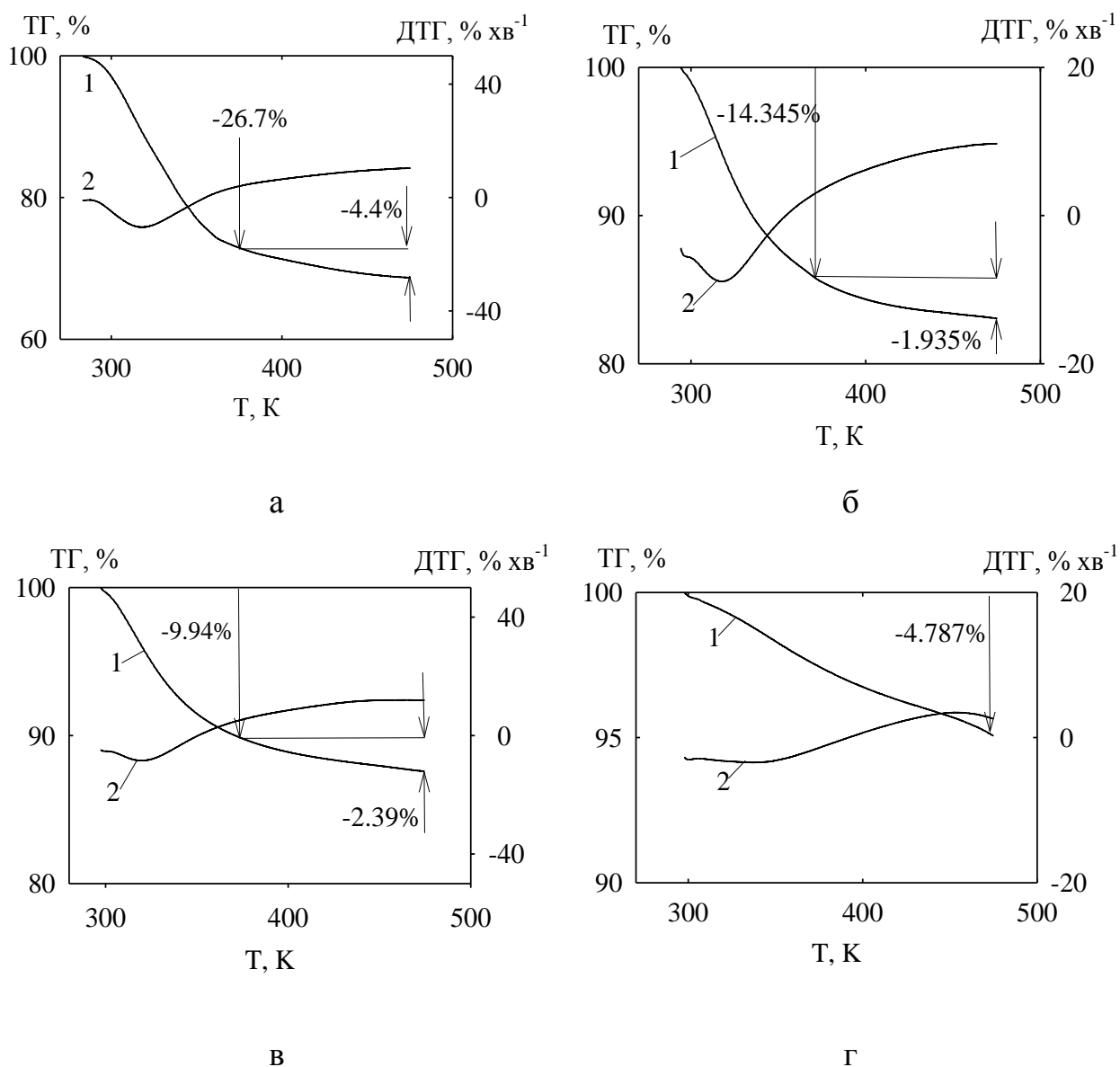


Рисунок 29 – ТГ і ДТГ зразків: Dowex SBR-P (а), композити, які містять ГС: 24 (б), 43 (в), 54 (г).

У випадку немодифікованої смоли спостерігається найбільша втрата маси за рахунок незв'язаної та зв'язаної води. При зростанні вмісту

неорганічної складової у композиті (зменшенні вмісту полімеру) втрати води зменшуються: а низькотемпературний ендотермічний пік стає розмитим. У випадку композиту, який містить найбільшу кількість модифікатора (54 % ГС), границя між зв'язаною та незв'язаною водою є практично непомітною. Незважаючи на те, що композит містить орієнтовно 46 % полімеру, втрата маси становить лише 4.79 % замість очікуваних 14 %. Отже, дендрити ГС у міжгелевих проміжках виконують функцію “пастки” для води, яка видаляється. З іншої сторони, менші втрати води модифікованими полімерами можуть бути зумовлені меншим вмістом води у гідрофобних порах (див. порограми, рис. 28), які зайняті неорганічним модифікатором.

Безумовно, стан інкорпорованих частинок (агреговані або неагреговані), осаджених і з необмінно сорбованого електроліту (ГЦ, ГТ та ГФ) впливає на вміст модифікатора. Більш детально це питання розглянуто у наступному підрозділі.

3.6 Еволюція вмісту модифікатора у полімері

Неорганічний іоніт може бути введений до іонообмінної полімерної матриці багаторазово шляхом постадійного модифікування (рис. 30).

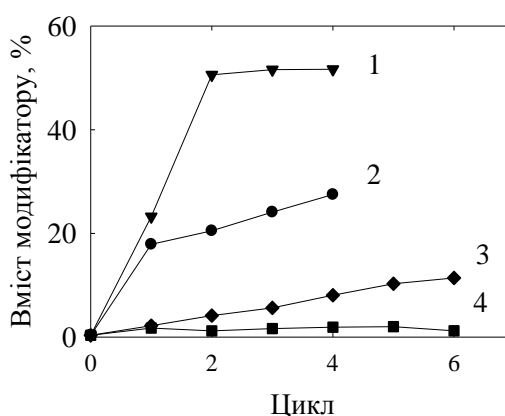


Рисунок 30 – Залежність вмісту інкорпорованої неорганічної складової від кількості циклів модифікування. Модифікатори: ГС (дендритні агрегати, 1), ГТ (глобулярні агрегати, 2), ГФ (глобулярні агрегати, 3), ГЦ (неагреговані наночастинки, 4).

Для зразків різних серій, які містили одну й ту ж саму неорганічну складову, її кількість дещо відрізнялася після кожного циклу модифікування. Тому на рис. 30 наведено середні значення.

Найбільшу кількість модифікатору в аніонообмінній смолі зафіксовано для ГС. Це пов'язано з тим, що Sn(IV) у кислому середовищі частково існує в аніонній формі (див. додаток А). Саме таке середовище утворюється у розчині SnCl₄, який використовується для імпрегнування аніонообмінної смоли. Таким чином, гідроксокомплекси Sn(IV) сорбуються за аніонообмінним механізмом. Інші метали існують у розчині лише у катіонній формі – їх сорбція можлива лише за необмінним механізмом. Тому кількість ГТ, ГЦ та ГФ в аніонообмінній смолі є обмеженою.

При осадженні неагрегованих наночастинок ГЦ в аніонообмінному полімері вдається досягти хорошої відтворюваності результатів (рис. 31). У випадку утворення глобулярних агрегатів (ГТ) така відтворюваність є менш характерною, що, ймовірно, пов'язано з вимиванням із гідрофобних пор частинок при осадженні. Розмір частинок, які вимиваються, вочевидь, є меншим, ніж розмір міжгелевих проміжків пор. Підтвердженням цього є утворення колоїдного розчину при осадженні, при його старінні формується осад нерозчинних гідроксокомплексів металу.

У випадку осадження неагрегованих наночастинок у гідрофільних порах, їх вимивання унеможливлено внаслідок стеричного фактору, обумовленого чергуванням кластерів та каналів.

Слід очікувати, що кількість неорганічної складової у полімері та локалізація частинок модифікатору в тих або інших порах впливає на функціональні властивості композитів. Це питання розглянуто у наступному розділі.

Зважаючи на те, що ГС осаджується з аніонних комплексів, його вміст у полімері (у вигляді дендритних агрегатів) є найбільшим. Найменший вміст модифікатору знайдено для композиту, що містить неагреговані

наночастинки ГЦ. Іоніти, модифіковані глобулярними агрегатами ГФ та ГТ займають проміжне положення.

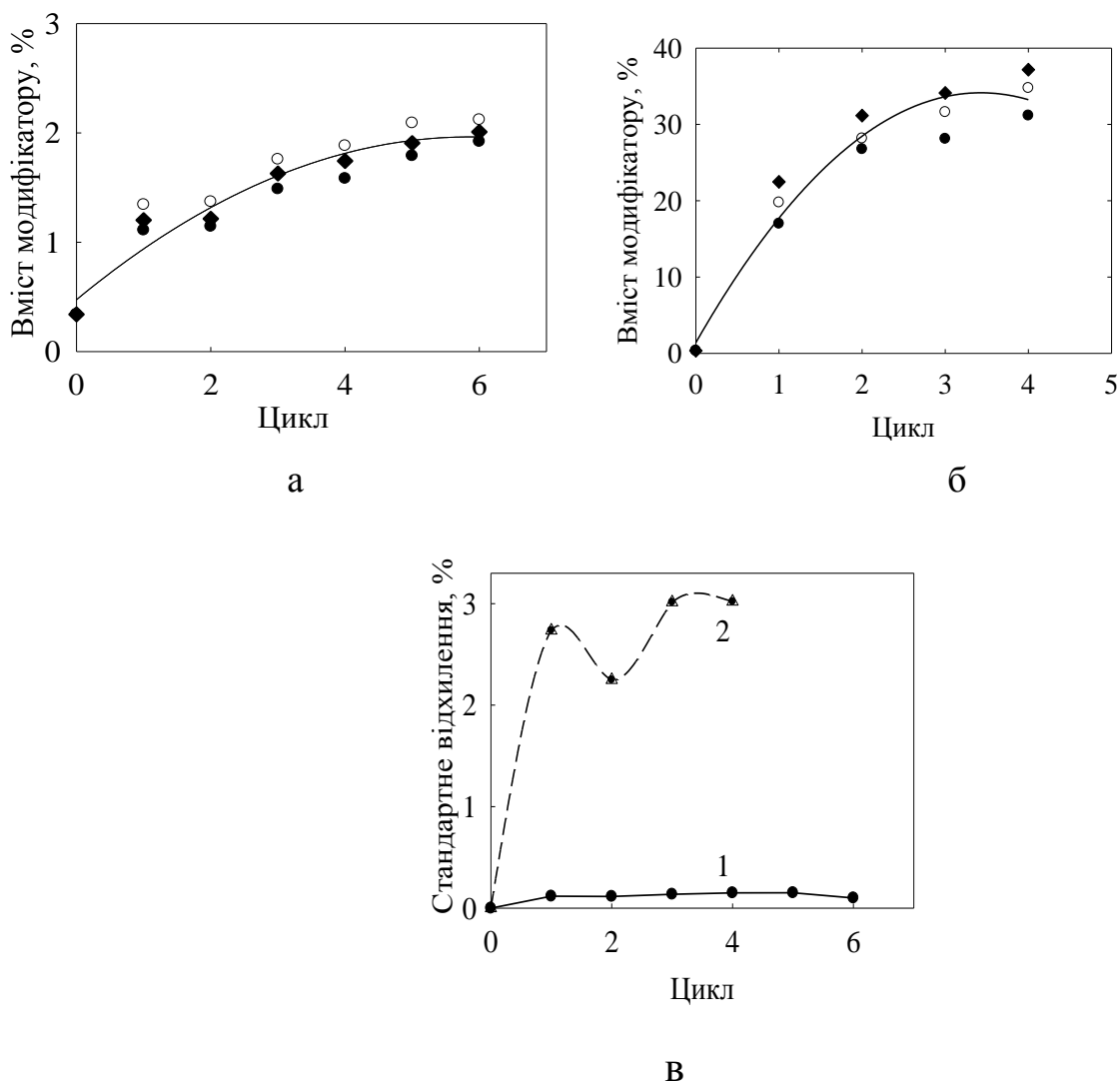


Рисунок 31 – Залежність вмісту неагрегованих наночастинок ГЦ (а) та агрегатів ГС (б) від циклу модифікування аніонообмінної смоли Dowex SBR-P, стандартне відхилення (в) для даних рис. а (1) та б (2).

3.7 Висновки до розділу 3

– Розроблено теоретичний підхід, який дозволяє впливати на розмір частинок гідратованих оксидів багатовалентних металів, інкорпорованих до аніонообмінної полімерної матриці. Підхід базується на рівнянні Оствальда-Фрейндліха, отримане рівняння враховує концентрацію реагентів, температуру осадження, природу сполуки, що осаджується тощо. Із

застосуванням цього підходу можуть бути отримані як неагреговані наночастинки іоніту, які розташовані у гідрофільних порах, так і їх агрегати, що займають гідрофобні пори.

– Показано, що метод малокутового розсіювання рентгенівських променів може бути використаний лише для вивчення полімерної основи. Експериментальну верифікацію підходу проведено зі застосуванням методу ТЕМ. Встановлено, що найменші первісні частинки утворюють найменш розчинні ГЦ та ГС. Такі частинки знаходяться у полімерній матриці тільки у неагрегованому вигляді (ГЦ) або у частково агрегованому (ГС). У випадку найбільш розчинних ГТ та ГФ утворюються агрегати наночастинок.

– При одночасному осадженні двох модифікаторів формуються агрегати наночастинок. У цьому випадку частинки менш розчинного компонента знаходяться всередині більш розчинного. Існування в аніонообмінному полімері двофазних утворень підтверджено методом ІЧ спектроскопії.

– Із використанням методу еталонної контактної порометрії встановлено, що неагреговані наночастинки блокують гідрофільні пори: формально їх можна розглядати як зшиваючий компонент полімеру (за аналогією, наприклад, з ДВБ). Блокування призводить до трансформації пористої структури полімеру, що, без сумніву, впливає на функціональні властивості композитів. Це питання розглянуто у наступному розділі.

– В органічному розчиннику (водно-гліцериновій суміші) відбувається реорганізація полімерної основи, що підтверджено методами ТЕМ, малокутового розсіювання рентгенівських променів, еталонної контактної порометрії, а також ^{23}Na ЯМР спектроскопії (на прикладі полімерного катіоніту). Це обумовлено, вірогідно, адсорбцією органіки на гідрофобних ділянках полімеру. З іншої сторони, реорганізація можлива при збільшенні електростатичного відштовхування функціональних груп полімеру завдяки більш низькій діелектричній проникності розчинника у порівнянні з водою.

Реорганізація полягає у збільшенні мікропористості, а також у зменшенні розмірів кластерів та міжгелевих проміжків.

– При осадженні з органічного розчинника утворюються дендритні агрегати ГС, які, ймовірно, розташовані у міжгелевих проміжках. Оскільки частинки полімеру є осмотичними центрами, такі агрегати здавлюють гідрофільні пори, що може призводити до утворення центрів селективної сорбції. Це питання розглянуто у наступному розділі.

– Найбільшого вмісту модифікатору у полімері можна досягти лише у тому випадку, коли наночастинки осаджуються у вигляді агрегатів. Серед гідратованих оксидів багатовалентних металів особливе місце займає ГС, оскільки цей модифікатор осаджується з аніонних комплексів, які сорбуються полімерним іоном за іонообмінним механізмом. У випадку утворення дендритних агрегатів ГС вміст модифікатору є найбільшим. Найменшу кількість модифікатору у полімері вдається отримати при формуванні неагрегованих наночастинок ГЦ: їх осадження можливе лише з необмінно сорбованого електроліту у гідрофільних порах. Якщо з гідрофобних пор перед осадженням такий електроліт не видалено, утворюються великі агломерати розмір яких досягає декількох мікрон.

– На підставі отриманих результатів можна виділити основні напрямки впливу неорганічної складової на сорбційні властивості іонообмінних смол. Перший напрямок пов'язаний зі збільшенням кількості модифікатору в полімері, що досягається за рахунок осадження агрегованих наночастинок. Другий напрямок полягає у трансформації пористої структури полімерної складової. Трансформація полягає у зменшенні внеску гідрофільних пор до загальної пористості за рахунок неагрегованих наночастинок (вплив на швидкість переносу іонів). З іншої сторони, додаткові мікропори у полімерній складовій, які утворюються під впливом дендритних агрегатів у гідрофобних порах, можуть слугувати центрами селективної сорбції. Ці напрямки розглядатимуться в наступному розділі.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ІНКОРПОРОВАНИХ ЧАСТИНОК НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІТІВ НА СОРБЦІЙНІ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ

У даному розділі на прикладі сорбції іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}) та HCrO_4^- розглянуто закономірності впливу агрегованих та неагрегованих інкорпорованих частинок на функціональні властивості полімер-неорганічних композитів, а саме на сорбційну ємність, яка реалізується у статичних умовах. Наведено також дані, які стосуються електропровідних властивостей іонообмінних матеріалів, ця інформація є необхідною для оцінки швидкості переносу іонів в іоніті під дією градієнту концентрації (сорбція) та напруженості електричного поля (перенос іонів у фазі іоніту, розташованого у мембранній системі). Досліджено еволюцію функціональних властивостей композитів при збільшенні вмісту неорганічної складової у полімері.

4.1 Неорганічні іоніти

У випадку, коли при осадженні гідратованих оксидів багатовалентних металів не застосовуються спеціальні прийоми (осадження із золю, диспергування в органічних розчинниках, сушіння у певному режимі тощо), утворюються дрібнодисперсні порошки із не дуже розвиненою поверхнею, яка не досягає навіть $100 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (табл. 4). Окрім того, внесок мікропор до пористості, яка визначається за методом адсорбції десорбції азоту, є вкрай незначним. Для досліджених зрізків точки нульового заряду (ТНЗ), які було визначено шляхом потенціометричного титрування, знаходяться у нейтральній області. Очікується, що модифікатори будуть найбільш ефективними саме при низьких значеннях рН розчину. Обмеженням слугує розчинність оксидів при високих концентраціях кислоти у розчині адсорбату.

При перерахунку на одиницю питомої поверхні повної обмінної ємності за іонами NO_3^- , яку визначали у кислому середовищі, знайдено, що різниця між співвідношеннями A/S для різних матеріалів є несуттєвою. Отже у випадку вказаних аніонів, сорбція яких не пов'язана з утворенням асоційованих іонних пар $\equiv\text{MeOH}_2\text{An}$, гідролізом та стеричними обмеженнями при адсорбції у мікропорах. Основним чинником, який зумовлює ємність оксидів при низьких значеннях рН, у першому наближенні можна вважати питому поверхню.

Таблиця 4 – Характеристики пористості та обмінна ємність за іонами NO_3^- неорганічних модифікаторів

Зразок	Об'єм, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$		S , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	A , $\text{mmol} \text{g}^{-1}$	A/S , $\text{mmol} \text{m}^{-2}$
	Мікропор, $\times 10^2$	Загальний ($r < 100 \text{ nm}$)			
ГЦ	3	0.19	57	0.68	0.012
ГТ	6	0.21	80	1.05	0.013
ГС	7	0.24	88	0.98	0.011
ГФ	3	0.22	65	0.97	0.014

Передбачається, що розвиток поверхні неорганічної складової при введенні її до іонообмінного полімеру сприятиме збільшенню обмінної ємності. Чинниками, що погіршують сорбцію, можна вважати екранування наночастинками гідрофобних пор, а також здавлювання останніх при локалізації частинок у гідрофобних порах. Як зазначено у висновках до розділу 3, одним з напрямків покращення сорбційних властивостей композитів є збільшення вмісту іонообмінної складової у композитах. Це питання розглянуто у наступному підрозділі.

4.2. Композити, які містять агреговані наночастинки у гідрофобних мезопорах

В даному підрозділі розглянуто перший напрямок, який дозволяє покращити сорбційні властивості композитів шляхом збільшення вмісту неорганічної складової у полімері. Як зазначено у попередньому розділі, найпомітніше зростання її вмісту досягається при утворенні агрегованих наночастинок. Перш за все, розглянуто композити на основі аніонообмінних смол *Dowex SBR-P* та *Dowex Marathon 11*, які містять глобулярні агрегати ГТ. Отримано та промодельовано ізотерми сорбції іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}), визначено вплив рН вихідного розчину на сорбцію, вивчено еволюцію сорбційної ємності іонітів за вказаними іонами при збільшенні кількості модифікатору в полімерній матриці [131].

Як встановлено, ГТ у гелевому сильноосновному іоніті *Dowex Marathon 11* утворює частинки, розміром кілька десятків нанометрів, які, зважаючи на їх розмір, розташовані у гідрофобних міжгелевих проміжках (рис. 32). Агрегати наночастинок утворюються й у смолі *Dowex SBR-P* (див. рис. 12). Можна припустити, що для різних однотипних полімерів простежуються одні й ті самі закономірності осадження.

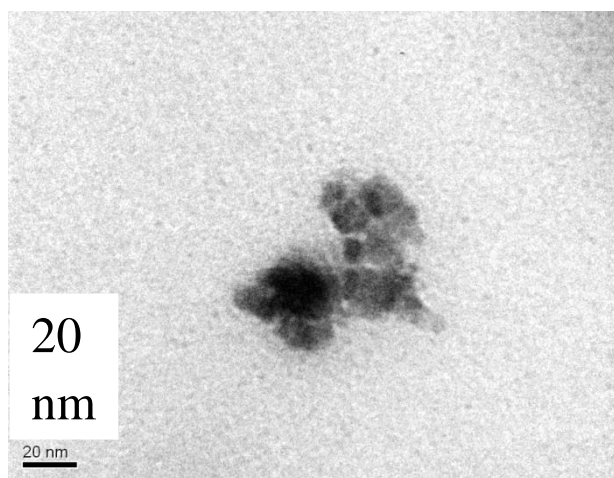
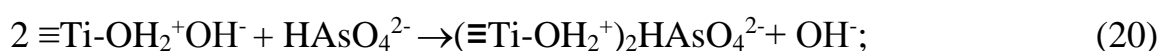
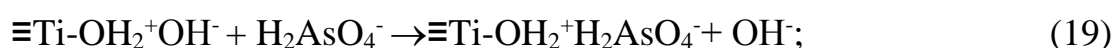


Рисунок 32 – Агрегати частинок ГТ у міжгелевих проміжках аніонообмінної смоли *Dowex Marathon 11*.

Неорганічна складова впливає на функціональні властивості композитів, а саме на сорбцію арсенвмісних іонів з однокомпонентних розчинів. Специфіка таких розчинів полягає в тому, що вони мають лужну реакцію внаслідок гідролізу солі слабкої кислоти. Так, величина рН вихідних розчинів закономірно збільшувалася зі зростанням концентрації солі і становила (концентрація As(V), мг дм⁻³): 8.1 (50), 9.2 (75), 10.8 (150). Після встановлення сорбційної рівноваги знайдено більші величини рН розчинів у порівнянні з вихідними. Наприклад, якщо початкові значення рН становлять 8, то рівноважні значення досягають 9. Це вказує на те, що механізм сорбції полягає в іонному обміні $\text{H}_2\text{AsO}_4^- (\text{HAsO}_4^{2-}) \rightarrow \text{OH}^-$ у відповідності з рівняннями:



Вивчали також сорбцію із слабкокислого розчину (рН 3), вказане значення рН досягалось при підкисленні азотною кислотою. Вміст іонів NO_3^- у розчині становив ≈ 0.001 М. Таким чином, при концентрації As(V) 75 мг дм⁻³, арсенвмісні та нітрат-аніони знаходилися у вихідному розчині приблизно в еквівалентній кількості. При інших концентраціях As(V), співвідношення концентрацій $\text{H}_2\text{AsO}_4^- (\text{HAsO}_4^{2-})$ та NO_3^- було в межах одного порядку. При сорбції із слабкокислих розчинів також спостерігалось збільшення рН рівноважних розчинів у порівнянні з вихідними (табл. 5).

Ізотерми сорбції наведено на рис. 33. Видно, що найбільше збільшення сорбційної ємності для орґано-неорґанічних сорбентів у порівнянні з немодифікованими аніонітами спостерігається в області відносно великих

концентрацій, незважаючи на збільшення рН вихідних розчинів зі зростанням вмісту арсенвмісних іонів.

Таблиця 5 – Аналіз ізотерм сорбції арсенат-іонів на полімерних та композиційних іонітах

Аніоніт	C_{HNO_3} , М	Початкове значення рН	Рівноважне значення рН	$A_{\text{макс}}$, мг·г ⁻¹	$K_{\text{д}}$, мл·моль ⁻¹
<i>Dowex SBR-P</i>	0	8-11	9-11	27±1	800
	0.001	3	8-9		1200
<i>Dowex SBR-P</i> +5% ГТ	0	8-11	9-10	39±2	800
	0.001	3	5-7		1700
<i>Dowex Marathon-11</i>	0	8-11	9-11	38±2	1000
	0.001	3	5-8		1400
<i>Dowex Marathon-11</i> +5% ГТ	0	8-11	9-10	46±3	1000
	0.001	3	4-7		1500

Як видно з рис. 33, у слабкокислому середовищі різниця між ємностями вихідних іонітів та композитів є помітно вищою, оскільки ГТ за цих умов виявляє переважно аніонообмінні властивості. Слід зазначити, що у лужній області практично всі ізотерми демонструють рівномірний підйом у всьому інтервалі концентрацій, а у слабкокислій – плато. Це, напевно, обумовлено переважною сорбцією тих або інших аніонних форм арсенат-аніонів. У слабкокислій та нейтральній областях домінують однозарядні іони H_2AsO_4^- , а у лужній – двозарядні HAsO_4^{2-} . У всіх випадках полімерні та

неорганічні іоніти виявляють підвищену спорідненість до іонів більшого заряду.

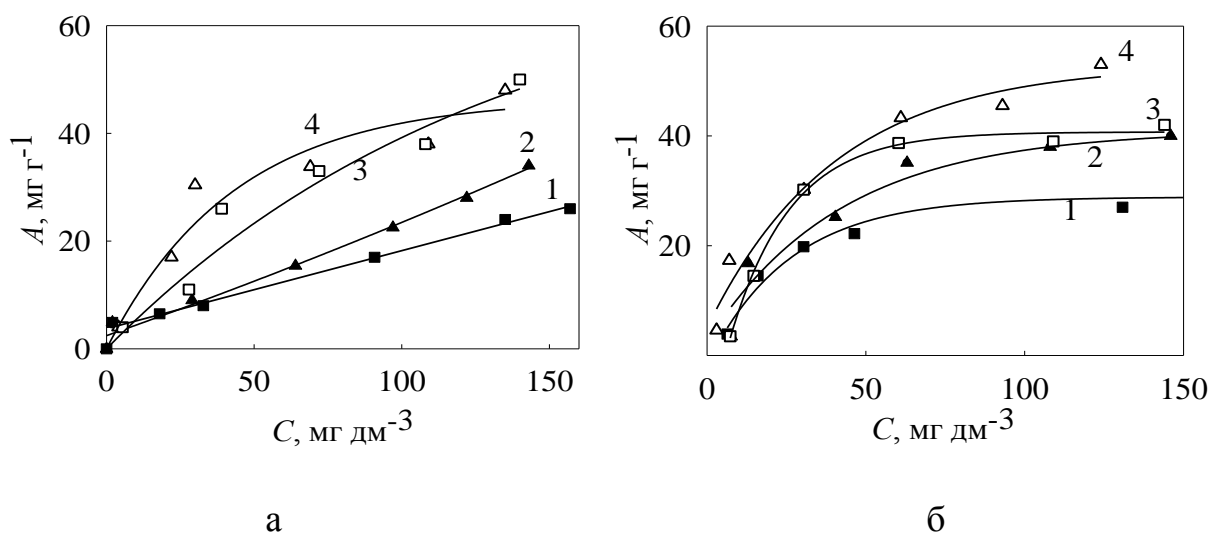


Рисунок 33 –Ізотерми сорбції арсенат-аніонів немодифікованими іонітами Dowex SBR-P (1), Dowex Marathon-11 (2) та композитами на основі Dowex SBR-P (5% ГТ) (3) та Dowex Marathon-11 (7% ГТ) (4). Розчин попередньо не підкислювали (а), підкислювали розчином HNO_3 до рН 3 (б).

Встановлено, що ізотерми сорбції моделюються рівнянням Ленгмюра [132]:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_M K_L} + \frac{C}{A_M} \quad (23)$$

де C – рівноважна концентрація, A_M – обмінна ємність при повному заповненні активних центрів поверхні, K_L – константа, яка відображає енергію взаємодії іонів з іонітом (див. табл. 5). Про відповідність експериментальних даних цій моделі свідчить лінійність ізотерм, представлених у ленгмюрівських координатах (рис. 34). Збільшення константи Ленгмюра при підкисленні вихідних розчинів відповідає більш сильній взаємодії «сорбент-сорбат». Аналогічний ефект можна спостерігати й при порівнянні немодифікованих смол та композитів. Для композитів

знайдено більші величини максимальної ємності у порівнянні з вихідними полімерами.

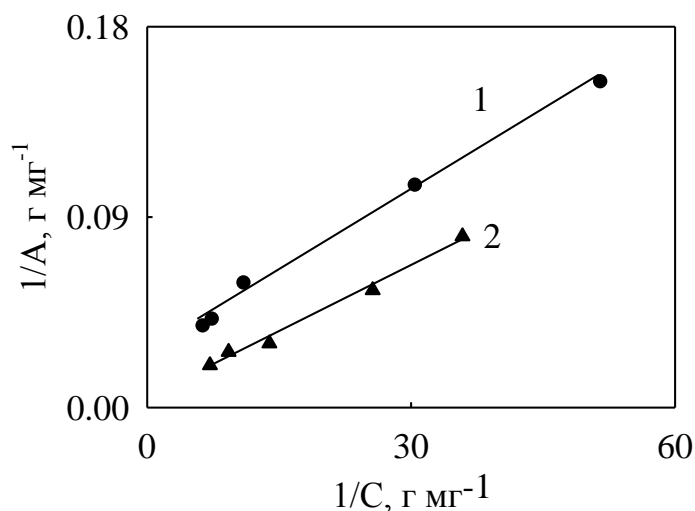


Рисунок 34 – Ізотерми сорбції у ленгмюрівських координатах. Іоніти: немодифікована смола Dowex SBR-P, та композит на основі цього іоніту, який містить 5% TiO_2 .

Вельми суттєво відрізняється сорбційна поведінка немодифікованої смоли та ГТ у слабкокислому та слабколужному середовищах (рН 3-7, у цьому випадку вилучення здійснювали з розчинів, які містили 5 мг дм^{-3} As(V)). На рис. 35 наведено залежності коефіцієнту розподілу арсенат-аніонів полімерними іонітами та ГТ в залежності від рН розчину.

Для вихідного аніоніту Dowex SBR-P отримано відносно невеликі значення коефіцієнтів розподілу у слабкокислій області, що, безумовно, пов'язано з конкурентним впливом іонів NO_3^- . Водночас для ГТ спостерігається здатність до сорбції арсенат-йонів навіть у кислій області, де переважають недисоційовані форми H_3AsO_4 (див. додаток Б). Згідно загальноприйнятій точці зору, підвищена селективність неорганічних іонітів зумовлена наявністю мікропор, які за розмірами є співставними з арсенвмісними іонами. При сорбції аніонів H_2AsO_4^- (див. схеми 19, 20), рівновага дисоціації H_3AsO_4 зсувається у бік утворення дисоційованої форми

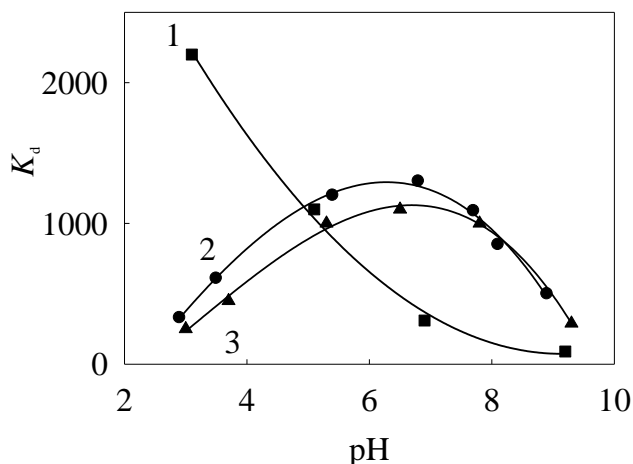


Рисунок 35 – Залежності сорбції арсенат-аніонів від рН для ГТ (1), аніонообмінних смол Dowex Marathon 11 (2) та *Dowex SBR-P* (3). Вихідна концентрація As(V) становила 100 мг дм⁻³.

Із підвищенням рН ємність ГТ зменшується внаслідок послаблення аніонообмінної здатності і посилення катіонообмінної. У випадку аніонообмінних смол у нейтральній області спостерігається виражений максимум, який є результатом конкуруючих факторів: переходів $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-}$ та зменшення концентрації іонів NO_3^- з однієї сторони (збільшення сорбційної ємності) та впливу іонів OH^- , внаслідок чого рівноваги (19-22) зсуваються у бік утворення незаміщеної форми.

Для композитів на основі аніонообмінної смоли Dowex Marathon 11 коефіцієнти розподілу у слабкокислій області значно збільшуються зі зростанням вмісту модифікатору (рис. 36). Максимум у слабкокислій області обумовлений впливом основних конкуруючих факторів: переходом $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-}$ з однієї сторони (збільшення сорбційної ємності), послабленням аніонообмінної спроможності ГТ та впливом іонів OH^- (зменшення ємності) – з іншої. У слабколужній області коефіцієнти розподілу для всіх композитів становлять приблизно однакову величину,

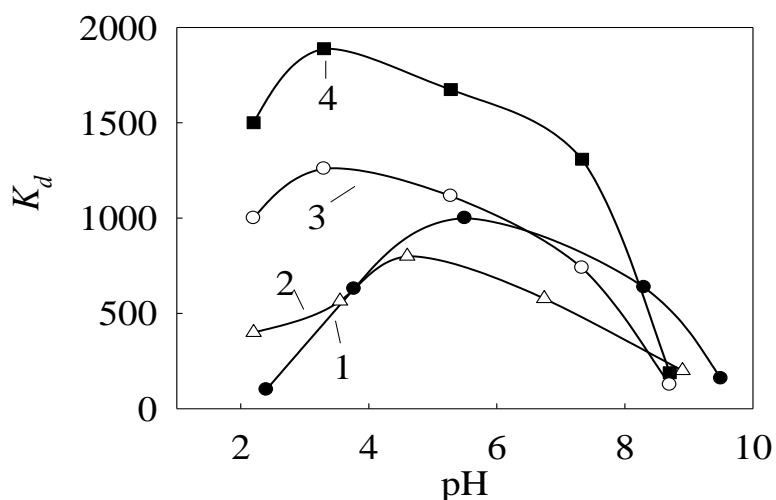


Рисунок 36 – Залежності коефіцієнту розподілу арсенат-аніонів від кислотності розчину для композиційних сорбентів на основі іонообмінної смоли Dowex Marathon 11. Вміст ГТ: 7 (1), 12 (2), 17 (3) та 27 (4) мас. %.

Вихідна концентрація As(V) становила 100 мг дм^{-3} .

Вплив рН є помітним і в області більших концентрацій. На рис. 37 наведено залежності коефіцієнтів розподілу арсенат-іонів, розраховані з ізотерм сорбції, від концентрації рівноважного розчину для іонітів з максимальним вмістом неорганічної складової.

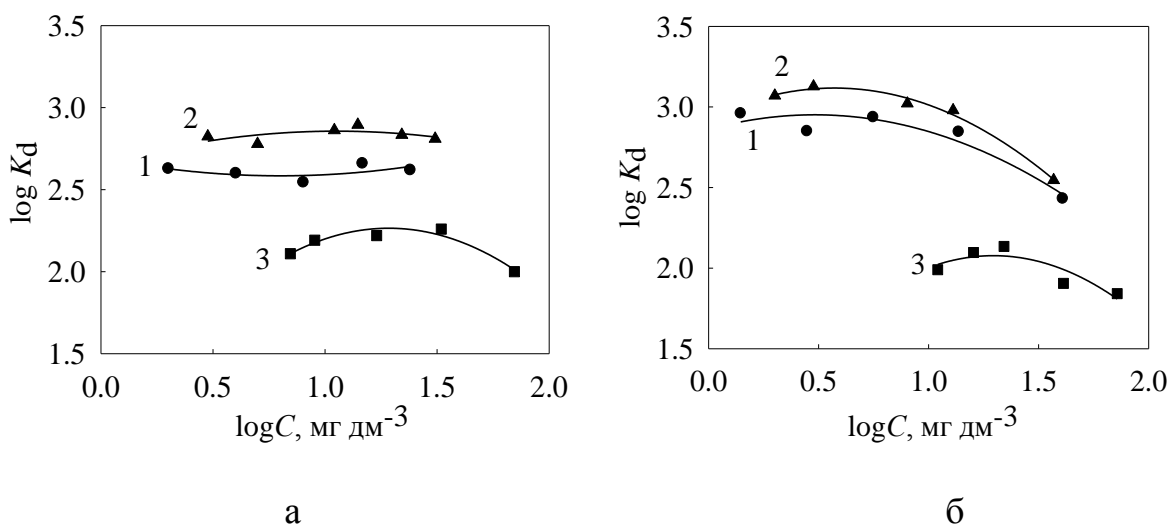


Рисунок 37 – Залежності логарифму коефіцієнту розподілу арсенат-аніонів від рівноважної концентрації розчинів. Зразки: Dowex Marathon 11, який містить 12% (а) та 17% ГТ (1). Величини рН: 2.2 (а1), 4.6 (а2), 9 (а3), 3 (б1), 2.2 (б2), 8.7 (б3), рН корегували розчинами HNO_3 та NaOH .

У цьому випадку для іоніту, що містить меншу кількість модифікатору (Dowex Marathon 11, 17 % ГТ), величини $K_{d0} - C$ практично не змінюються з концентрацією. Іншими словами, ізотерми демонструють підйом у всьому інтервалі концентрацій. У слабколужній області на залежності є помітним максимум, який відповідає початку плато на ізотермі. У слабколужній області плато спостерігається в області більших концентрацій. Зважаючи на це, максимум на залежності $K_{d0} - C$ зсунутий у бік вищих значень C .

Збільшення аніонообмінної спроможності композитів у слабкокислій області може бути пояснене з позиції кислотно-основних властивостей окремих складових. Так, у кислому середовищі константи протонування гідроксильних груп (K) складових I (полімеру) та II (неорганічного модифікатору) можна представити у вигляді:

$$K_I = \frac{\alpha_I A_I [HAN]}{A_I - \alpha_I A_I}; \quad (25)$$

$$K_{II} = \frac{\alpha_{II} A_{II} [HAN]}{A_{II} - \alpha_{II} A_{II}}. \quad (26)$$

де A – повна обмінна ємність, α – ступень протонування, αA – концентрація протонованих функціональних груп, знаменник – концентрація непротонованих груп. Із виразу (25) отримуємо:

$$[HAN] = \frac{K_I (1 - \alpha_I)}{\alpha_I}, \quad (27)$$

звідки:

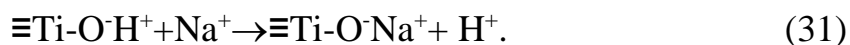
$$K_{II} = \frac{K_I \alpha_{II} (1 - \alpha_I)}{\alpha_I (1 - \alpha_{II})}. \quad (28)$$

В результаті отримуємо:

$$\alpha_{II} = \frac{K_{II}\alpha_1}{K_1 - K_1\alpha_I + K_{II}\alpha_1}. \quad (29)$$

Таким чином, у випадку сильноосновного полімеру ($\alpha_I \rightarrow 1$), ступень протонування функціональних груп складової II (у нашому випадку – гідратованого оксиду) наближується до 1. Це обумовлює зростання коефіцієнту розподілу у нейтральній області (поблизу ТНЗ). Деяке зменшення цього параметру у слабкокислій області зумовлене конкуруючим впливом іонів NO_3^- на ємність полімерної складової.

Щодо лужної області, зменшення коефіцієнту розподілу обумовлено конкуруючою сорбцією OH^- (полімерна складова) та наростанням катіонообмінної спроможності неорганічної складової. Проте це обумовлює локальні зміни рН у гідрофобних порах, де розташовані неорганічні частинки. При сорбції арсенвмісних аніонів полімером відбувається підлучення розчину за схемами (21) та (22). Оскільки до іоніту потрапляють не тільки аніони, але й необмінно сорбований електроліт, протиіони (аніони) концентруються у кластерах та каналах, а необмінно сорбований електроліт (проти- та коіони в еквівалентних кількостях) – у гідрофобних порах. Підлучення розчину (див. табл. 5) призводить до переходу ГТ у протоновану форму, що спричинює сорбцію іонів Na^+ :



Локальне підкислення розчину у гідрофобних порах обумовлює сорбцію арсенвмісних іонів за схемами (19) та (20). Для підтвердження цього механізму іоніт промивали деіонізованою водою та регенерували розчином кислоти. Обмінна ємність композитів за натрієм становила $\approx 5-9\%$ від ємності за As(V) у кислому середовищі та $\approx 15-20\%$ – у лужному. Іншим підтвердженням є більш висока ємність композиту зі збільшенням вмісту ГТ у полімері. При цьому інтенсифікується катіонний обмін у гідрофобних

порах, що сприяє зростанню аніонообмінної ємності неорганічної складової зокрема та композиту взагалі (рис. 38). Збільшення катіоннообмінної ємності відбувається з підвищенням концентрації розчину: у цьому випадку локальне підкислення розчину є більш значним.

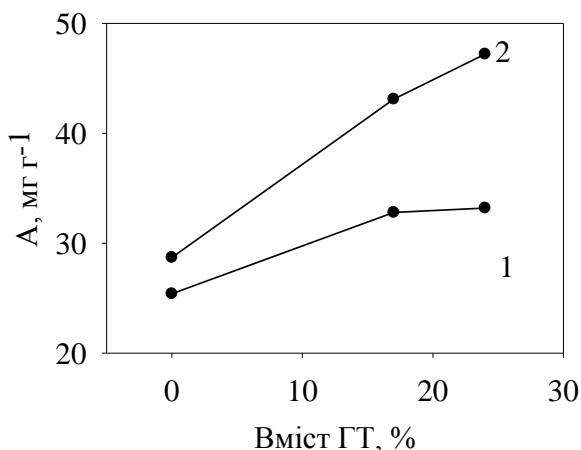


Рисунок 38 – Залежності сорбції арсенат-іонів (без корекції рН) від вмісту ГТ у композиті. Початкова концентрація арсенат-іонів становила 50 (1) та 150 (2) мг дм⁻³.

Посилення селективності композитів (переважне вилучення з розчину арсенвмісних іонів у порівнянні з NO₃⁻ ймовірно обумовлене утворенням додаткових центрів селективної сорбції, що являють собою пори між наночастинками. На жаль, ці пори не можуть бути діагностовані порометричними методами.

Отримані дані для композитів та співставлення їх із результатами для полімерних та неорганічних іонітів свідчать про те, що об'єднання органічної і неорганічної складової в одному матеріалі розширює діапазон рН, у якому відбувається найбільш повне вилучення слідових кількостей арсенвмісних іонів з розбавлених розчинів. Окрім того, експериментально доведено, що для композитів характерна вища сорбційна ємність порівняно з полімерним аніонітом, особливо сильно це виражено в області низьких концентрацій.

Обмінна ємність модифікатору обумовлена функціональними групами –ОН, які розташовані здебільшого на поверхні частинок, а склад їх ядра є

близьким до TiO_2 . Радіус первісної частинки в агрегаті становить ≈ 10 нм (див. рис. 12). Об'єм та маса такої частинки досягають $4.5 \times 10^{-24} \text{ м}^3$ та $1.8 \times 10^{-20} \text{ кг}$ відповідно (густина TiO_2 становить 4230 кг м^{-3}). В 1 кг ГТ міститься 5.6×10^{19} частинок, в 1 г – 5.6×10^{16} , площа поверхні кожної – $1.3 \times 10^{-15} \text{ м}^2$, а питома площа поверхні – $70 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Таким чином, 1% вмісту ГТ може зумовлювати поверхню лише $0.7 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. При цьому частина поверхні екранується за рахунок контактів між частинками та стінками пор полімеру.

Розвиток поверхні неорганічної складової, безумовно, впливатиме на сорбційні властивості композитів. Це питання розглянуто у наступному підрозділі.

4.3 Розвиток поверхні неорганічної складової. Вплив локалізації частинок модифікатору на сорбційні властивості іонітів

У цьому підрозділі на прикладі сорбції арсенат-іонів проаналізовано вплив агрегованих та не агрегованих частинок неорганічної складової на сорбційні властивості іонітів на основі аніонообмінної смоли *Dowex SBR-P*. Досліджено зразки, які містять неагреговані наночастинки ГЦ у транспортних порах ($1.6 - 2.0\%$ у перерахунку на зневоднений ZrO_2), а також більші частинки ГФ ($2.2 - 11.4 \%$) у міжгелевих проміжках та двокомпонентні частинки, що складаються з ГЦ та ГФ ($6.9-8.0 \%$). Рівноважне значення рН становило ≈ 3 , оскільки розчин попередньо підкислювали азотною кислотою.

Залежності сорбційної ємності композитів за арсенат-іонами від логарифму їх концентрації наведено на рис. 39 [133]. Вихідна концентрація арсенвмісних розчинів становила $50-300 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ за As(V) . Як видно з отриманих залежностей, різниця між полімерним та композитними аніонітами найбільш проявляється в діапазоні низьких концентрацій (до $\log C = 1.5$; тобто до значень рівноважної концентрації $C = 32 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$).

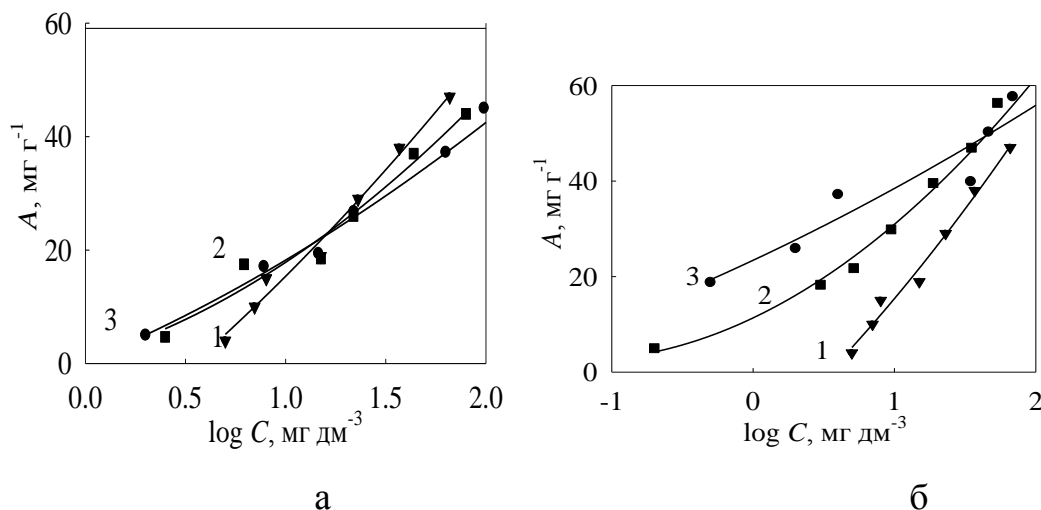


Рисунок 39 – Залежності сорбційної ємності від логарифму концентрації As(V) . Іоніти: аніонообмінна смола Dowex SBR-P (a1, a2), композити на основі цієї смоли, які містять ГЦ (вміст ZrO_2 – 2%, a2, 1.5%, a3), одночасно ГЦ та ГФ (вміст оксидів – 7%, б2, 6.3%, б3).

У випадку однокомпонентного модифікатору (неагреговані наночастинки), для композиту з мінімальним вмістом ГЦ спостерігається збільшення обмінної ємності у порівнянні з немодифікованою смолою в області низьких концентрацій, незважаючи на те, що наночастинки екранують мікропори полімеру, які є центрами селективної сорбції (рис. 40). Це, вірогідно, пов'язано з утворенням додаткових центрів, якими можуть слугувати проміжки між наночастинкою та стінкою каналу полімеру, адже діаметр домінуючих каналів становить 5 нм, а в полімері були знайдені наночастинки, менші за розмірами. Оскільки термообробка перед порометричними вимірюваннями не передбачає дегідратації неорганічної складової, такі мікропори не діагностуються. Проте ізотерма для вказаного композиту демонструє менш крутий підйом в області високих концентрацій. Це, безумовно пов'язано з підлученням розчинів, що обумовлює часткову втрату амфотерним ГЦ аніонообмінних властивостей. Подальше підвищення вмісту ГЦ практично не впливає на сорбційну ємність композиту в області низьких концентрацій та зменшує її при високому вмісті As(V) у розчині.

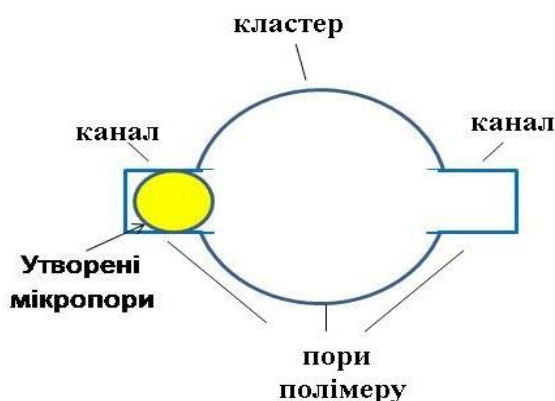


Рисунок 40 – Мікропори, які утворюються при блокуванні каналів полімеру неорганічними наночастинками.

Іоніти із більшим вмістом модифікатору (агрегати наночастинок у міжгелевих проміжках) демонструє більш високу сорбційну ємність у порівнянні з немодифікованим іонітом. Проте із підвищенням концентрації $As(V)$, що пов'язано зі збільшенням рН рівноважного розчину, ця різниця нівелюється внаслідок пригнічення аніонного обміну на неорганічній складовій.

Залежності коефіцієнту розподілу арсенат-іонів від рН рівноважного розчину для аніонообмінної смоли Dowex SBR-P та композитів на її основі наведено на рис. 41. При сорбції з розчину, концентрація якого становить $50\text{--}300\text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$, суттєве підвищення коефіцієнту розподілу для композитів у порівнянні з вихідним полімерним аніонітом спостерігається у випадку відхилення рН розчину від нейтрального. Таке підвищення становить до 800 % при рН 3. У випадку композитів, які містять агреговані наночастинок у гідрофобних порах (ГФ, а також одночасно ГФ та ГЦ), залежності K_d від рН відрізняються лише у слабкокислій області. Мінімум на кривих зумовлений впливом конкуруючих факторів: послабленням аніонообмінної спроможності неорганічної складової та локальним підкисленням внаслідок катіонного обміну (катіони потрапляють до аніоніту у вигляді необмінно сорбованого електроліту), що, в свою чергу, посилює обмін аніонів. У порівнянні з композитами, що містять ГТ (криві K_d – рН демонструють максимум), ефект

впливу катіонного обміну на сорбцію аніонів виражений сильніше. Про це свідчить збільшення сорбції в інтервалі рН 5 – 7.5. Даний факт обумовлений більшою вихідною концентрацією солі (і, відповідно, катіонів) у розчині: у випадку композитів, що містять ГТ, вихідна концентрація As(V) становила 5 мг дм⁻³, для композитів, модифікованих ГЦ та ГФ – 50 мг дм⁻³. Сорбційна поведінка немодифікованої смоли за цієї концентрації є аналогічною (див. рис. 35).

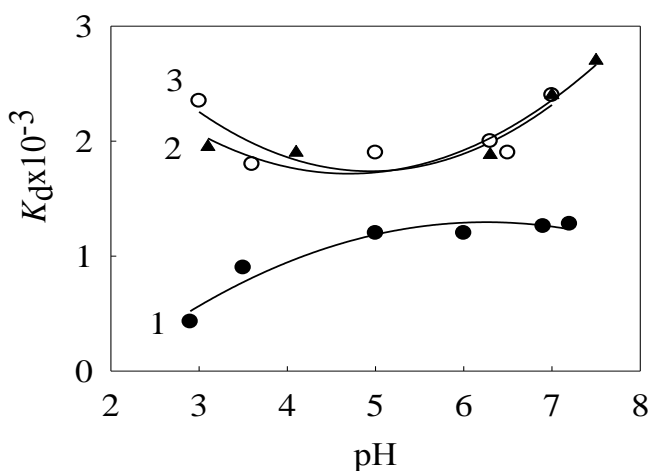


Рисунок 41 – Залежності коефіцієнту розподілу арсенат-іонів від рН рівноважного розчину, вихідна концентрація As(V) становила 50 мг·дм⁻³. Іоніти: аніонообмінна смола (1), композит на її основі, який містить 2.2 % ГФ (2), 6.9 % ГФ та ГЦ (3).

Окремо було оцінено еволюцію коефіцієнту розподілу, яка реалізується у випадку дуже низького вмісту As(V) у розчині ($C = 50$ мкг·дм⁻³). Результати, які наведені на рис. 42, свідчать про те, що неагреговані наночастинки ГЦ сприяють підвищенню коефіцієнту розподілу приблизно у півтора рази навіть при низькому вмісті неорганічної складової. У випадку агрегованих частинок, розташованих у міжгелевих проміжках (ГФ та двокомпонентний модифікатор), аналогічні значення K_d досягаються при більшому вмісті неорганічної складової (до 8%).

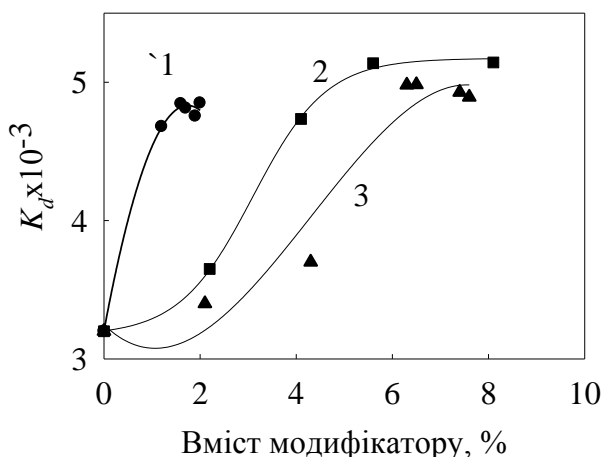


Рисунок 42 – Еволюція коефіцієнту розподілу арсенат-іонів при збільшенні кількості в полімерній матриці неорганічної складової: ГЦ (1), ГФ (2) та двокомпонентного модифікатору ГЦ та ГФ (3) (на підставі даних [134, 135]).

Вихідний вміст As(V) у розчині становив 50 мкг дм⁻³.

Більш яскраво виражений вплив неагрегованих наночастинок на сорбцію пов'язаний з їх більш розвинутою поверхнею у порівнянні з агрегованими, адже саме на поверхні частинок відбувається сорбція. Оскільки в іоніті домінують неагреговані наночастинок ГЦ розміром 2 нм, їх радіус становить 1 нм. Об'єм такої частинки – 4.18×10^{-27} м³, а її маса – 2.4×10^{-23} кг (враховуючи, що густина ZrO₂ становить 5680 кг м⁻³). В 1 кг неорганічної складової міститься 4.2×10^{22} частинок, а в 1 г – 4.2×10^{19} . Площа поверхні кожної частинки становить 1.2×10^{-17} м², а питома поверхня – 527 м² г⁻¹. Таким чином, 1 % ГЦ зумовлює поверхню 5 м² г⁻¹. Такі частинки утворюють центри селективної сорбції зі стінками пор полімеру (див. рис. 40).

У випадку агрегованих у глобулярні утворення наночастинок, додаткові центри селективної сорбції містяться у гідрофобних порах в місцях контактів первісних частинок (рис. 43).

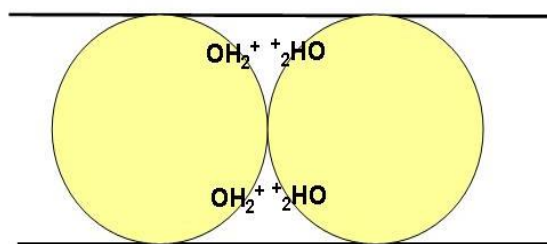


Рисунок 43 – Утворення центрів селективної сорбції у гідрофобних порах.

Введення неорганічної складової до полімеру сприяє пришвидженню швидкості сорбції. Рис. 44 ілюструє залежності співвідношень A_t/A_∞ (де A_t і A_∞ - сорбційна ємність іону після певного часу та в рівноважних умовах відповідно) для зразків композиційного сорбенту, що містить агреговані наночастинки двокомпонентного модифікатора (ГЦ та ГФ) у гідрофобних порах. Враховуючи, що у випадку амфотерних гідратованих оксидів катіони гальмують сорбцію аніонів [136], в якості фонового електроліту вибрано КСl. Принаймі у розчині, рухливість іонів K^+ та Cl^- є однаковою, таким чином можна мінімізувати вплив катіонів на швидкість сорбції арсенат-іонів.

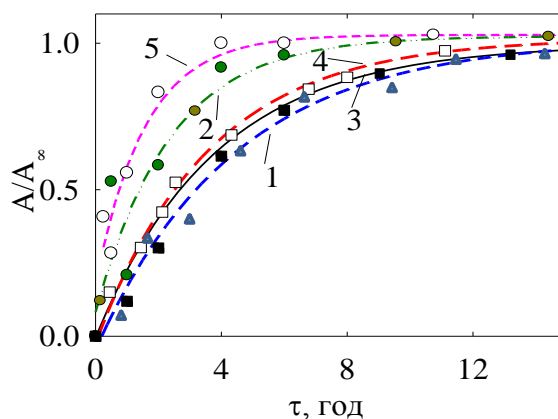


Рисунок 44 – Швидкість сорбції арсенат-іонів на аніонообмінній смолі (1, 2) та композитах, які містять 7.4 (1), 8 (2) та 9.2 (3) двокомпонентного модифікатора, який включає ГЦ та ГФ. Розчин містив $150 \text{ мг дм}^{-3} \text{ As(V)}$ (1-5) та додатково $7.4 \text{ г дм}^{-3} \text{ KCl}$ (2, 5).

З рис. 44 видно що інкорпоровані частинки прискорюють сорбцію. У випадку сорбції з розчину, що також містить КСl, рівновага досягається після

5 годин (для композиту) та 9 годин (вихідного аніоніту Dowex SBR-P). При цьому фоновий електроліт навіть пришвидшує сорбцію.

Загальноприйнятним є застосування до кінетичних кривих моделей дифузії у гранулах та на границі розділу іоніт-розчин [29], хімічних реакцій псевдопершого [137] та псевдодругого порядку [138]. Як було знайдено, в усіх випадках може бути застосована модель псевдодругого порядку:

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{K_2 A_\infty^2} + \frac{1}{A_\infty} \cdot t, \quad (32)$$

де K_2 – константа реакції (рис. 45).

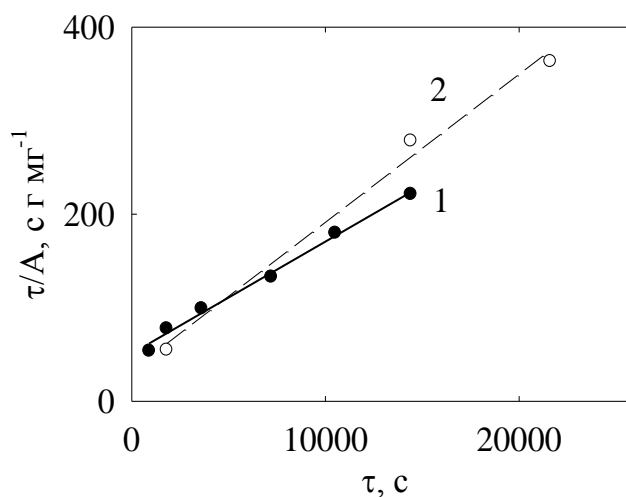


Рисунок 45 – Застосування моделі псевдодругого порядку до сорбції на аніонообмінній смолі: немодифікованій (1) та модифікованій ГЦ та ГФ (2), вміст модифікатору становив 7.4 %.

Взаємодія сорбату та сорбенту, ймовірно, полягає в утворенні недисоційованих іонних пар, гідролізі сорбованих іонів або перерозподілі молекул води між гідратними оболонками фіксованих іонів та протиіонів. До гідролізу більш схильними є аніони, сорбовані на неорганічній складовій, адже пару $\equiv\text{TiOH}_2^+\text{An}^-$ (де An^- – арсенвмісний аніон) можна формально розглядати як сіль слабкої кислоти та слабкої основи. Отже в цьому випадку слід було очікувати зменшення швидкості сорбції. У порівнянні з сильноосновною аніонообмінною смолою, амфотерний неорганічний іоніт

більш схильний до утворення недисоційованих іонних пар. Таким чином, заміна полімеру на неорганічну складову також мала б уповільнювати сорбцію.

Найбільш реальним варіантом виглядає перерозподіл молекул води у гідратних оболонках фіксованих іонів та протиіонів. Дійсно, у присутності Cl^- аніонів, які більш швидко сорбуються, сорбція зводиться до обміну $\text{HAsO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$. Оскільки гідратна оболонка протиіонів у полімерах є недобудованою (див. розділ 3), десорбція супроводжується гідратацією іонів, що вивільнюються. При гідратації іонів Cl^- , виділяється більше енергії, ніж при обміні $\text{HAsO}_4^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$ (енергія гідратації OH^- та Cl^- іонів становить -86 та -340 кДж моль $^{-1}$ відповідно [139], для HAsO_4^{2-} ця величина досягає -2700 кДж моль $^{-1}$ [140]). Таким чином, більш енергетично вигідною є гідратація Cl^- іонів. Цей чинник, напевно, обумовлює більшу швидкість сорбції арсенат-іонів у присутності KCl [141].

У випадку сорбції хромвмісних аніонів коефіцієнт розподілу зменшується зі зростанням концентрації рівноважного розчину, що відповідає пологій ділянці ізотерми (рис. 46). Видно, що модифікування аніонообмінної смоли наночастинками ГС призводить до збільшення коефіцієнтів розподілу на порядок. Глобулярні агрегати, утворені при співсадженні ГС та ГФ, спричинюють деяке збільшення коефіцієнтів розподілу в області низьких концентрацій у порівнянні з іонітом, який містить неагреговані наночастинки. В області високих концентрацій різниця між цими іонітами нівелюється.

Швидша сорбція на модифікованих іонітах у порівнянні з вихідним полімером дозволяє передбачити більш високу електропровідність композитів. Результати перевірки цього припущення наведено далі.

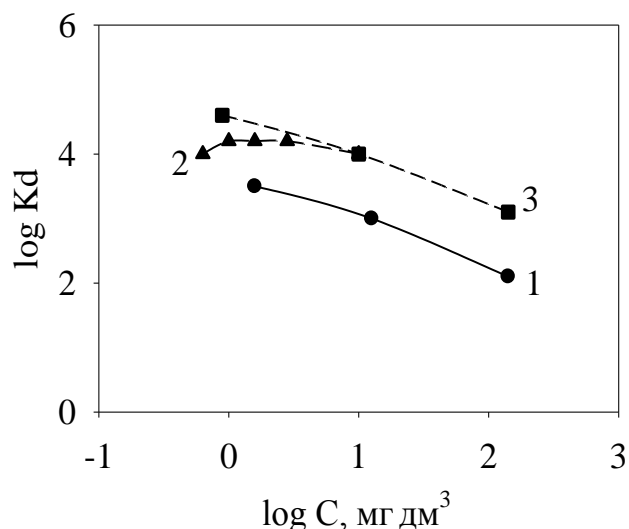


Рисунок 46 – Залежності логарифму коефіцієнта розподілу іонів HCrO_4^- від логарифму рівноважної концентрації розчину. Іоніти: немодифікована аніонообмінна смола Dowex SBR-P (1) та композит, який містить наночастинки ГС (2, 51 мас. % однокомпонентного модифікатору) та агрегати, що включають ГС та ГФ (3, 34 мас. % двокомпонентного модифікатору).

4.4 Питома електропровідність іонітів, які містять неагреговані наночастинки

Електропровідність є важливою характеристикою, яка характеризує перенос іонів під впливом електричного поля. У випадку заміщеної форми електропровідність визначається рухливістю всіх протиіонів (як OH^- , так і сорбованих аніонів). Для оцінки внеску кожного з носіїв заряду до загального потоку іонів необхідним є застосування електромембранного методу, у цьому випадку іонний транспорт гальмується на границі розділу іоніт-розчин [103]. Перенос частини іонів у шарі іоніту відбувається у напрямку гранула-гранула, а частина – у напрямку гранула-розчин. Якщо швидкість сорбції є високою, іони, що вивільнюються з однієї гранули іоніту, знову сорбуються на іншій гранулі. Якщо сорбція відбувається повільно, іони, що вивільнюються, потрапляють до розчину. Питома електропровідність іоніту

($\bar{\kappa}$) у першому наближенні характеризує поведінку іоніту під час електродеіонізаційного вилучення іонів з розбавлених розчинів. Високе значення $\bar{\kappa}$ вказує на можливість переносу іонів безпосередньо у фазі іоніту. Іонний транспорт через низькопровідні іоніти не відбувається – іоніти виконують функцію турбулізаторів потоку іонів.

У цьому підрозділі наведені дані щодо електропровідності іонітів, які містять неагреговані наночастинки ГЦ у гідрофільних порах, адже згідно літературних даних такі частинки збільшують електропровідність полімеру за рахунок участі протиіонів функціональних груп модифікатору в іонному транспорті. Проте на відміну від катіонообмінних модифікаторів, у нейтральному середовищі дисоціація функціональних груп гідратованих оксидів є мінімальною. Таким чином, вони не виконують у повній мірі функцію додаткових осмотичних центрів, які забезпечують набухання. Встановлено, що при інкорпоруванні амфотерної неорганічної складової (ГЦ, 2.1 мас. %) до сильноосновного полімеру, набухання іоніту (*Dowex SBR-P*) зменшується на 10%, що підтверджується даними еталонної контактної порометрії (див. рис. 22). У цьому випадку зменшення набухання відбувається за рахунок меншої гідратації функціональних груп – зміна об'єму композиту у порівнянні з немодифікованою смолою зумовлена зменшенням об'єму кластерів та каналів, відповідно зменшується об'єм гідрофобних міжгелевих проміжків. В результаті повна обмінна ємність на одиницю об'єму збільшується з 1.15 до 1.25 ммоль см⁻³.

Досліджували електропровідність іонітів, витриманих у 0.1 М розчині HCl, необмінно сорбований електроліт видаляли багаторазовим промиванням деіонізованою водою. У цьому випадку як полімерна, так і неорганічна складова композиту повністю переходили у заміщену форму, адже повна аніонообмінна ємність гідратованих оксидів багатовалентних металів реалізується саме у сильнокислому середовищі. Частотну залежність дійсної складової електричної провідності Cl-заміщеної форми іоніту, яку було розраховано зі спектрів адмітансу, наведено на рис. 47. Провідність, яка

реалізується на постійному струмі, виявляється у вигляді широкого плато. Інкорпоровані наночастинки зумовлюють незначне збільшення електропровідності.

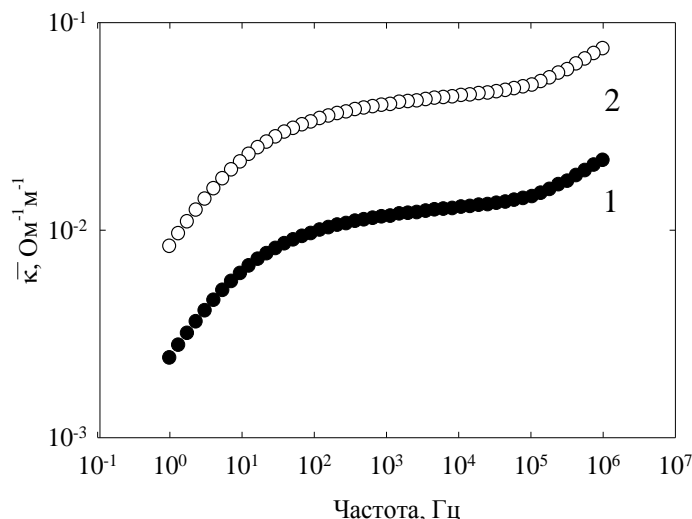


Рисунок 47 – Спектр дійсної складової питомої електропровідності Cl-заміщеної форми вихідної іонообмінної смоли (1) та композиту, який містить неагреговані наночастинки ГЦ.

Встановлено, що величина $\bar{\kappa}$ досягає 0.01 (немодифікована смола) та 0.038 Ом⁻¹ м⁻¹ (композит). Цілком закономірним є те, що Cl-заміщені форми демонструє нижчі значення електропровідності у порівнянні з гідроксильними формами: електропровідність такої форми немодифікованої смоли становить 0.044 Ом⁻¹ м⁻¹. Коефіцієнт дифузії протионів Cl⁻ (\bar{D}) розраховано за формулою [29]:

$$\bar{D} = \frac{RT\bar{\kappa}}{z^2 F^2 \bar{C}}, \quad (33)$$

де \bar{C} – об'ємна концентрація протионів (у даному випадку відповідає обмінній ємності), F – стала Фарадея. Як видно з табл. 6, коефіцієнт дифузії іонів Cl⁻ для композиту значно перевищує аналогічну величину для вихідної смоли (величина \bar{D} іонів OH⁻ для останньої становить 1.03×10^{-12} м²с⁻¹).

Таблиця 6 – Параметри пористої структури іонітів та коефіцієнти дифузії сорбованих іонів

Зразок	S , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	α	γ	L , нм	$D \times 10^{12}$, $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$	
					Cl^-	HCrO_4^-
<i>Dowex SBR-P</i>	350	1.30	0.97	2.2	2.57	1.84
<i>Dowex SBR-P+</i> 2% ГЦ	340	1.05	0.89	2.3	8.21	4.12

Для пояснення феномену збільшення коефіцієнту дифузії сорбованих іонів звернемося до даних еталонної контактної порометрії. Згідно літературних даних [125], одним із чинників зростання рухливості іонів у композиті є вплив частинок модифікатору на пористу структуру полімеру. Запропоновано параметри α та γ , що її характеризують. Параметр α являє собою співвідношення об'ємів гідрофільних та гідрофобних пор, а параметр γ – співвідношення об'ємів каналів та кластерів. Зниження параметру α відповідає зменшенню внеску транспортних пор до загальної пористості, а зниження параметру γ – зменшенню внеску вузьких каналів до об'єму транспортних пор: перенос іонів відбувається у незв'язаній воді.

Розтягування стінок транспортних пор під впливом додаткових осмотичних центрів – інкорпорованих наночастинок (див. розділ 3) призводить до збільшення відстані між функціональними групами (L), яке розраховується за формулою [142]:

$$L = \sqrt{\frac{qS}{(1-m)A_n F}}, \quad (34)$$

де q – заряд електрону, A_n – обмінна ємність немодифікованого полімеру, S – питома поверхня. Як встановлено, введення наночастинок незначним чином

впливає на зміну відстані між функціональними групами полімеру. Таким чином, збільшення рухливості іонів можна пояснити трансформацією пористої структури полімерної складової, а саме зменшенням внеску транспортних пор до загальної пористості та збільшенням внеску кластерів до загального об'єму гідрофільних пор.

Для дослідження транспорту іонів HCrO_4^- метод електропровідності є недоцільним, оскільки повне переведення неорганічної складової композитів у заміщену форму не може бути підтверджене. Треба обов'язково приймати до уваги, що ГЦ виявляє амфотерні властивості, особливо у нейтральному середовищі. Створення кислого середовища пов'язано з введенням інших аніонів до розчину (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- тощо). Іншими словами, проблематичним є питання природи носіїв заряду. Тому для досліджень використовували електромембранний метод.

При перебігу електрорегенерації відбувався перенос іонів HCrO_4^- у фазі іоніту до аніонообмінної мембрани та далі через мембрану до анодного відділення (рис. 48). У розчині на виході з центрального відділення електродіалізної комірки ці іони знайдені не були. Величина рН розчину зменшувалася з 7 до 4-5, вочевидь, внаслідок розщеплення води на поверхні аніонообмінної мембрани та гранул іонітів. Іони OH^- , які утворюються, переходять до фази іонообмінних матеріалів, таким чином відбувається компенсація протиіонів, які мігрують через іоніти та мембрани у напрямку анодного відділення. Таким чином, іони H^+ опиняються у розчині і компенсуються за рахунок дифузії аніонів SO_4^{2-} з анодного відділення, адже аніонообмінна мембрана не виявляє ідеальну селективність (слід зазначити, що через цю мембрану можлива лише дифузія, оскільки міграція аніонів з анодного до катодного відділення є неможливою). Неідеальна селективність катіонообмінної мембрани обумовлює дифузію іонів SO_4^{2-} з катодного відділення (їх міграція неможлива, адже мембрана не містить фіксовані катіони). Нестача аніонів SO_4^{2-} в анодному відділенні компенсується аніонами HCrO_4^- , які мігрують із центрального відділення. Іони OH^- та H^+ , що

генеруються відповідно на катоді та аноді, утворюють воду, оскільки через катодне та анодне відділення циркулює один і той самий розчин.

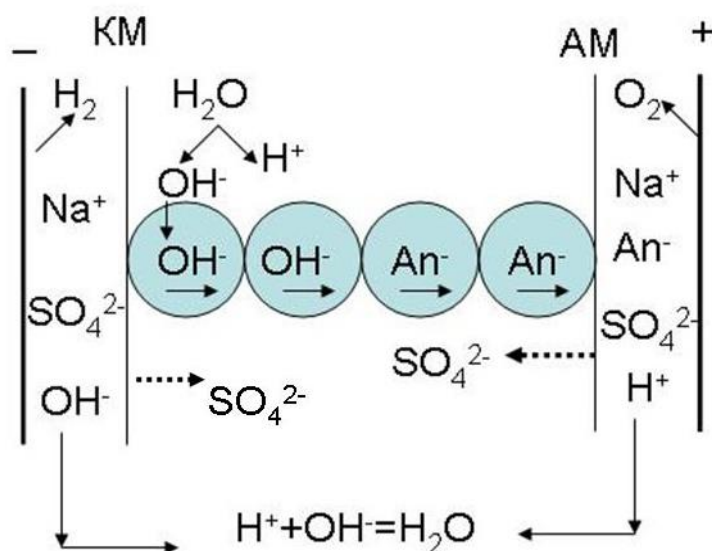


Рисунок 48 – Схема регенерації заміщеної форми аніоніту. Тут символи An відповідають іонам HCrO_4^- , суцільні стрілки – міграції, а пунктирна – дифузії.

Рис. 49а ілюструє кількість аніонів HCrO_4^- в електродних відділеннях (n) як функцію часу [129]. Як видно, величина n поступово зростає, залежності $n - \tau$ апроксимуються ступеневими функціями:

$$n = a\tau^b, \quad (35)$$

де a та b – емпіричні коефіцієнти. Густина струму (i) поступово зростала внаслідок заміщення іонів HCrO_4^- на більш мобільні іони OH^- (рис. 49б).

Коефіцієнти дифузії сорбованих іонів визначали за методом [143]. Як відомо, потік іонів через іоніт визначається за рівнянням Нернста-Планка [29]:

$$\bar{N} = -\bar{D} \text{grad} \bar{C} - \frac{zF}{RT} \bar{D} \bar{C} \text{grad} \bar{E} + \bar{v} \bar{C}. \quad (36)$$

Тут перший доданок відповідає дифузії, другий – міграції, а третій – конвекції, $grad \bar{E} = U/l$, де U – спад напруги, l – товщина шару іоніту, \bar{v} – швидкість руху внутрішньопорової рідини. Останній доданок, як правило, до уваги не приймається, оскільки ця складова потоку може досягати лише 10% від величини загального потоку.

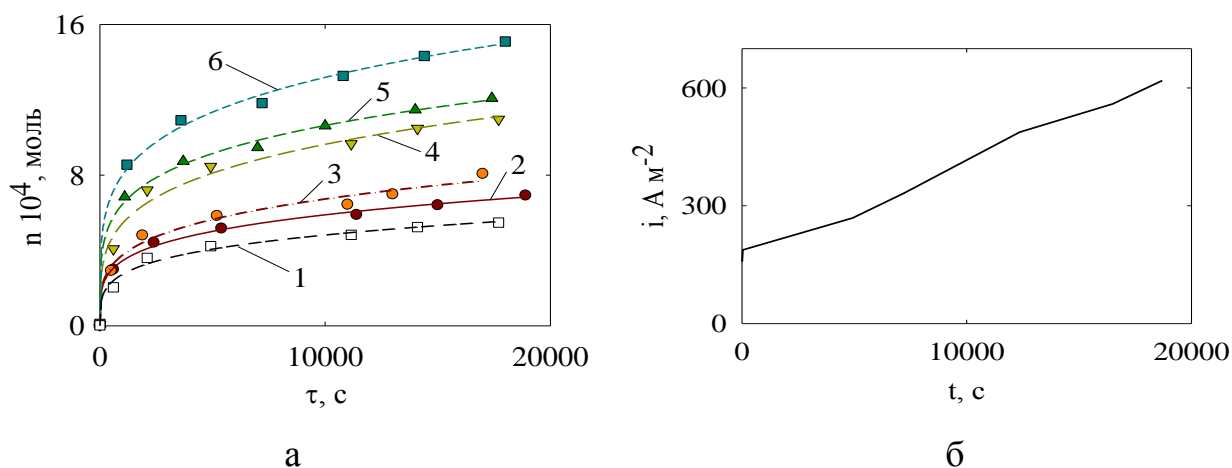


Рисунок 49 – Залежності вмісту іонів $HCrO_4^-$ в аноліті від часу (а), типова залежність струму від часу (б). Іоніти: немодифікована смола (1), композит (2-6). Напруга, В: 10 (1, 2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6).

При товщині шару іоніту 1 см порядок величини дифузійної складової становить 10^{-7} моль $m^2 c^{-1}$ ($\bar{C} \approx 1000$ моль m^{-3} , $\bar{D} \approx 10^{-12}$ $m^2 c^{-1}$). Окрім того, при $\tau = 0$ дифузійною складовою можна знехтувати. Таким чином, коефіцієнт дифузії визначається за рівнянням:

$$\bar{N} = -\frac{zF}{RT} \bar{D} \bar{C} grad \bar{E}. \quad (37)$$

За відсутності у розчині іонів, які видаляються з іоніту, їх потік через мембрану визначається як:

$$\bar{N} = \frac{1}{S_i} \frac{dn}{d\tau} = \frac{ab\tau^{b-1}}{S_i}, \quad (38)$$

де S_m – геометрична поверхня мембрани. Оскільки сумарний потенціал катоду та аноду ≈ 2 В, спад напруги у шарі іоніту вираховується із застосуванням цієї поправки. На рис. 50 зображено залежність потоку аніонів HCrO_4^- в аноліті як функцію спаду напруги. Залежність $N - \text{grad}\bar{E}$ є лінійною, що дає можливість визначити коефіцієнт дифузії сорбованих іонів з нахилу прямої до осі абсцис.

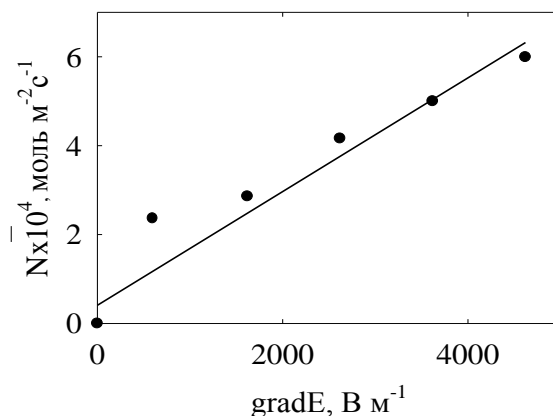


Рисунок 50 – Потік іонів HCrO_4^- через композиційний іоніт як функція спаду напруги.

Оскільки $d\bar{N}/d(\text{grad}\bar{E})=1.28 \times 10^{-7}$ моль м⁻¹с⁻¹В⁻¹, $\bar{C} = 800$ моль м⁻³ для композиту, $\bar{D}=4.12 \times 10^{-12}$ м²с⁻¹ (див. табл. 6). Для немодифікованої смоли цю величину було розраховано з формули (37). Збільшення коефіцієнту дифузії сорбованих іонів для композиту у порівнянні з вихідною смолою, безсумнівно, пов'язано з трансформацією пористої структури полімерної складової як вказано вище.

Трансформація пористої структури полімеру відбувається й при модифікуванні його агрегатами. Безперечно, це впливає на електропровідність композитів. Це питання розглянуто у наступному підрозділі.

4.5 Іоніти, які містять дендритні та глобулярні агрегати

У цьому підрозділі розглянуто третій напрямок впливу на сорбційні властивості полімер-неорганічних композитів, а саме формування додаткових мікропор (центрів селективної сорбції) у полімерній складовій під впливом дендритних агрегатів. Фактично, цей напрямок поєднаний з першим, оскільки осадження саме агрегованих наночастинок зумовлює підвищений вміст модифікатору в аніонообмінному полімері. Таке збільшення є найбільш помітним для ГС, адже, на відміну від гідратованих оксидів інших багатовалентних металів, неорганічна складова осаджується з аніонних гідроксокомплексів, сорбованих за іонообмінним механізмом.

У цьому підрозділі досліджено сорбційні та електропровідні властивості іонітів, які містять дендритні агрегати ГС у реорганізованій полімерній матриці (див. підрозділ 3.5) та глобулярні агрегати ГФ у неорганізованому полімері (див. підрозділ 3.1). Перед імпедансними вимірюваннями іоніти заздалегідь регенерували електромембранним методом, щоб забезпечити переведення як полімерної, так і неорганічної складових у гідроксильну форму.

Як видно, заповнення міжгелевих проміжків полімеру дендритними агрегатами ГС призводить спочатку до невеликого збільшення питомої електропровідності (рис. 51), а подальше зростання кількості неорганічної складової – до різкого збільшення цієї характеристики (поріг перколяції) [43]. Стале значення κ , вочевидь, досягається при більшому вмісті неорганічної складової, ніж було досягнуто при модифікуванні. Аніоніт, модифікований глобулярними частинками ферум (III) оксиду, демонструє навіть дещо нижчу електропровідність у порівнянні з вихідною смолою.

Теоретично, залежність питомої електричної провідності композиційних матеріалів від вмісту модифікатору повинна відповідати теорії перколяції [43]. При низькому вмісті неорганічної складової, електропровідні частинки відокремлені одна від одної, тому провідність

композиту близька до провідності полімерної основи. Різке зростання провідності (поріг перколяції) обумовлено формуванням суцільної провідної сітки за рахунок наповнювача.

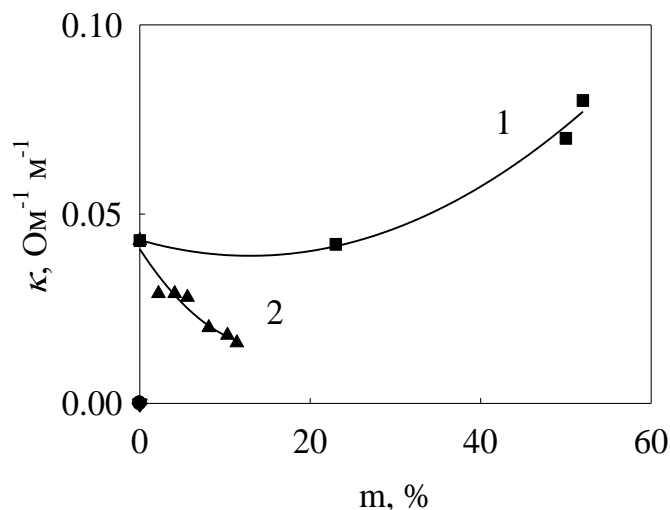


Рисунок 51 – Еволюція питомої електричної провідності ОН-форм іонітів, які містять ГС (1) та ГФ (2). ГС осаджували з водно-гліцеринової суміші, а ГФ – з водного розчину [144]. Тут нульова точка ($m=0$) відповідає провідності немодифікованої аніонообмінної смоли, витриманої попередньо у водно-гліцериновій суміші.

Така суцільна провідна сітка, вочевидь, формується у гідрофобних міжгелевих проміжках за рахунок дендритних гідрофільних частинок модифікатора ГС. Підтвердженням цього припущення є залежність питомої електропровідності від обмінної ємності на одиницю об'єму, тобто від об'ємної концентрації рухливих носіїв заряду (рис. 52). Цю характеристику визначали при сорбції Cl^- з 0.1 М розчину NaCl у динамічних умовах до повного переведу іоніту в аніонзаміщену форму.

Перш за все, слід відзначити, що в усіх випадках модифікування призводить до збільшення аніобмінної ємності на одиницю об'єму в нейтральному середовищі, де реалізується ТНЗ. У випадку ГС, залежність $\bar{\kappa}$ – A екстраполюється практично на початок координат у відповідності з формулою (33).

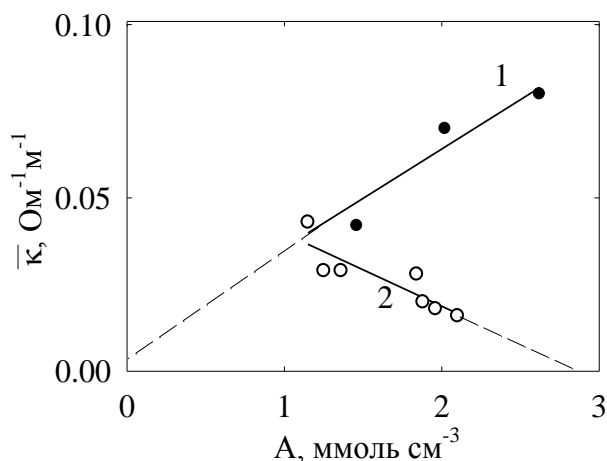


Рисунок 52 – Залежність електропровідності іонів від об’ємної концентрації рухливих носіїв заряду. Іони містять: дендритні агрегати ГС у реорганізованій полімерній матриці (1) та глобулярні частинки ГФ у nereорганізованій матриці (2).

Варто також зазначити, що глобулярні агрегати ГФ не утворюють суцільної провідної сітки: деяке зменшення провідності, напевно, пов’язане із заміною полімеру на неорганічну складову. Перенос іонів у гідрофобних міжгелевих проміжках практично не відбувається [125]: екстраполяція залежності $\bar{\kappa} - A$ на нульову провідність дає значення A , яке набагато перевищує 0. Таким чином, зростання обмінної ємності при модифікуванні ГФ зумовлено частинками у гідрофобних порах, які у немодифікованому іоні не відповідають за транспорт іонів.

Іони, модифіковані глобулярними агрегатами ГФ, демонструють значну обмінну ємність за арсен-вмісними іонами. Так, сорбційна ємність композиту, який містить 7 % модифікатора, зменшується з 27 (сорбція з однокомпонентного 0.01 М As(V)-вмісного розчину) до 15 мг·г⁻¹ (сорбція з двокомпонентного розчину, який містить також 0.1 М KCl). У випадку немодифікованої аніонообмінної смоли, обмінна ємність становить 18 мг·г⁻¹ (однокомпонентний розчин) та зменшується до 3 мг·г⁻¹ у присутності KCl. Таким чином, зменшення ємності під впливом великого надлишку KCl становить 44 % (композит) та 83 % (немодифікована смола). Отже,

перевагою композитів є спроможність видаляти токсичні іони із солоних та солонуватих вод.

Для іоніту, що містять дендритні агрегати ГС, також характерним є зростання сорбційної ємності на одиницю об'єму у порівнянні з вихідним реорганізованим полімером (див. рис. 52). Ізотерма для композиту моделюється рівнянням Дубініна-Радушкевича [132] (рис. 53):

$$\ln A = \ln A_{DR} - \frac{R^2 T^2}{E^2} \left[\ln(1 + 1/C) \right]^2, \quad (39)$$

де A_{DR} – константа, що відноситься до обмінної ємності, яка реалізується при повному заповненні мікропор, розмір яких відповідає розміру сорбованих іонів (на одну мікропору припадає один іон), E – константа, що пов'язана з енергією сорбції.

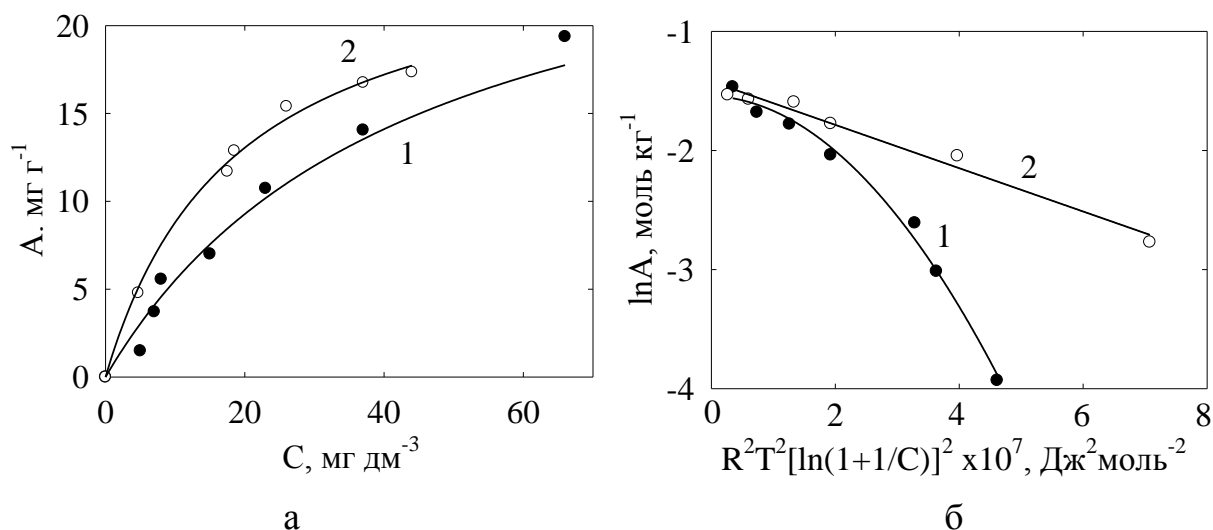


Рисунок 53 – Ізотерми сорбції арсенат-іонів реорганізованою аніонообмінною смолою (1) та композитом на основі цієї смоли, який містить дендритні агрегати ГС (23 %). Експериментальні дані: вихідні (1) та у координатах Дубініна-Радушкевича. Розчин містив 0.1 М КСІ.

Лінійність ізотерми, побудованої в координатах Дубініна-Радушкевича для композиту, є непрямым свідченням про наявність у композиту мікропор,

радіус яких становить 0.2 нм, що відповідає радіусу гідратованого іону HAsO_4^{2-} [145]. Саме ці мікропори є центрами селективної сорбції. Розподіл мікропор за радіусами не може бути отриманий жодним порометричним методом. Проте непрямим свідченням про наявність центрів селективної сорбції є збільшення мікропористості при формуванні дендритів у реорганізованій полімерній матриці.

Величина A_{DR} становить $0.32 \text{ ммоль г}^{-1}$, що відповідає ємності за As(V) 24 мг г^{-1} . Саме така кількість арсенат-іонів сорбується композитом за рахунок центрів селективної сорбції.

Параметр, який дорівнює $RT \ln(1+1/C)$, являє собою потенціал Полянї (Дж моль^{-1}), що відповідає ізотермічній роботі по перенесенню 1 моля речовини з об'єму рівноважного розчину до поверхні сорбенту. Константа E становить 8.1 кДж , що вказує на іонообмінний механізм сорбції (у цьому випадку ця константа знаходиться в інтервалі $8\text{-}16 \text{ кДж}$).

У випадку немодифікованої смоли ізотерма у координатах Дубініна-Радускевича є нелінійною, що вказує на низький вміст центрів селективної сорбції арсенвмісних аніонів.

4.6 Висновки до розділу 4

– Трансформація пористої структури полімеру, спричинена блокуванням гідрофільних пор полімеру наночастинками, призводить до збільшення швидкості переносу протиіонів: електропровідність Cl^- -заміщеної форми немодифікованої смоли становить 0.01 , а композиту, який містить гідратований діоксид цирконію – $0.038 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Коефіцієнти дифузії іонів HCrO_4^- , визначені електромембранним методом, досягають 1.84×10^{-12} (вихідна смола) та $4.12 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ (композит).

– Композити, модифіковані неагрегованими наночастинками, виявляють підвищену спорідненість до аніонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-): наприклад, для матеріалу, який містить наночастинки гідратованого оксиду стануму, коефіцієнт розподілу підвищується з $400\text{-}1000$ (немодифікована смола) до

1800-2500 (композит) при вихідній концентрації As(V) у розчині 50 мг дм^{-3} . Найбільший приріст сорбційної ємності спостерігається при рН 3 за наявності надлишку іонів NO_3^- .

– На прикладі сорбції іонів HCrO_4^- показано, що глобулярні агрегати, утворені при співсадженні ГС та ГФ, спричинюють деяке збільшення коефіцієнтів розподілу в області низьких концентрацій у порівнянні з іонітом, який містить неагреговані наночастинки. В області високих концентрацій різниця між цими іонами нівелюється. На прикладі сорбції іонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) показано, що високі значення коефіцієнтів розподілу досягаються при меншому вмісті неагрегованих наночастинок ГЦ у порівнянні з іонітом, який містить глобулярні агрегати ГЦ та ГФ.

– Внаслідок стискання дендритними агрегатами гідрофільних пор утворюються додаткові центри селективної сорбції аніонів: співвідношення ємностей композиту та немодифікованої смоли перевищує 3 при вихідній концентрації арсенвмісних іонів 50 мг дм^{-3} при 70-кратному надлишку іонів Cl^- . Підтвердженням формування таких центрів є відповідність ізотерм сорбції моделі Дубініна-Радушкевича.

– На підставі даних імпедансної спектроскопії показано, що дендритні агрегати утворюють додаткові напрямки переносу заряду у гідрофобних порах. Про це свідчить лінійна залежність електропровідності від концентрації рухливих носіїв заряду та її екстраполяція на нульову концентрацію. Водночас, глобулярні агрегати зменшують електропровідність.

РОЗДІЛ 5.

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІТІВ

Дані з сорбції токсичних аніонів у статичних умовах та результати вимірювання питомої електропровідності дозволяють передбачити можливість використання композитів в якості наповнювачів іонообмінних колонок, а також для електромембранної деіонізації водних розчинів. У цьому розділі розглянуто вилучення іонів H_2AsO_4^- (HAsO_4^{2-}) та HCrO_4^- з комбінованих розбавлених розчинів у динамічному режимі, оцінено можливість багаторазового використання композиційних іонітів та відтворюваність сорбційних властивостей іонітів, які містять різні типи інкорпорованих неорганічних частинок. Окрім того, підвищена повна обмінна ємність модифікованих іонітів, яку зазвичай оцінюють за іонами Cl^- , надає можливість їх використання для переробки рідких відходів харчової промисловості. Рішення цієї проблеми також розглянуто у розділі 5.

5.1 Вилучення токсичних аніонів із розбавлених розчинів у динамічному режимі

Для іоніту, який містить неагреговані наночастинки ГЦ (2 мас. %), досліджено іонообмінне вилучення іонів HCrO_4^- з однокомпонентного розчину та з розчину, який містить п'ятикратний надлишок Na_2SO_4 відносно цих іонів [129]. Такий двокомпонентний розчин моделює промивні води гальванічних ванн. У випадку однокомпонентного розчину, композит демонструє більший ступень вилучення іонів у порівнянні з немодифікованою смолою: вміст Cr(VI) на виході з колонки є нижчим межі виявлення (рис. 54). Це вказує на те, що концентрація цього елементу в розчині є меншою за ГДК (0.05 мг дм^{-3}). Ємність до проскоку (A_0) становить 60 (вихідна смола) та 87.3 (композит) моль м^{-3} . Це, вочевидь, зумовлено більш високою рухливістю сорбованих іонів з однієї сторони та більшою обмінною ємністю композиту – з іншої. Проте при очищенні

однокомпонентного розчину різниця між двома іонітами не є вельми суттєвою. У випадку двокомпонентного розчину, ємність до проскоку вихідної смоли зменшується у 10 разів, а для композиту це зменшення не є таким значним (62.5 моль м⁻³). Це вказує на підвищену селективність саме композиту до іонів HCrO₄⁻.

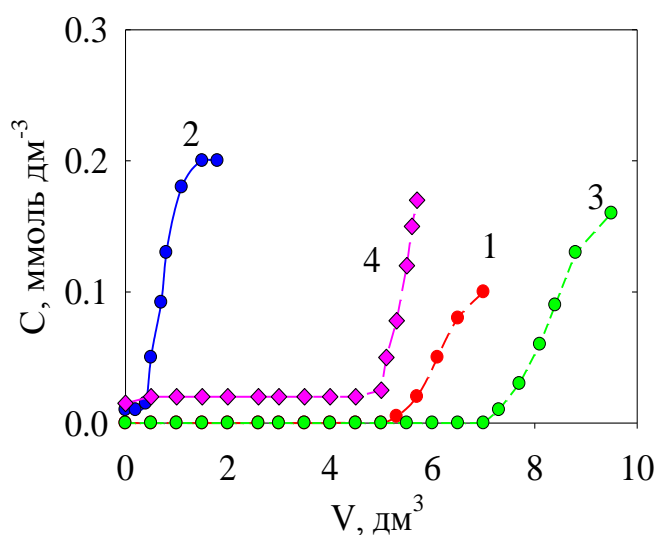


Рисунок 54 – Концентрація іонів HCrO₄⁻ на виході з колонки при заповненні її немодифікованою смолою (1, 2) та композитом (3, 4). Використовувався розчин, який містив 0.2 ммоль дм⁻³ HCrO₄⁻ (1, 3), 0.2 ммоль дм⁻³ HCrO₄⁻ та 0.5 ммоль дм⁻³ Na₂SO₄ (2, 4).

Приймаючи до уваги пористу структуру іонообмінних полімерів, переважаючу сорбцію іонів HCrO₄⁻ можна пояснити наступним чином. Частинки ГЦ блокують нанорозмірні пори (кластери та канали), таким чином, пригнічується перенос іонів SO₄²⁻ та прискорюється транспорт іонів HCrO₄⁻, які сорбуються переважно неорганічною складовою (рис. 55). Підтвердженням цього припущення є дещо менше набухання композиту у порівнянні з вихідною смолою (деяка частина гідрофільних пор залишається незаповненими водою).

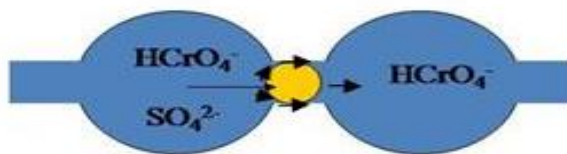


Рисунок 55 – Перенос іонів HCrO_4^- та SO_4^{2-} у порах аніонообмінної смоли, які блоковані наночастинками ГЦ.

Вихідний іоніт, а також іоніти, модифіковані неагрегованими наночастинками ГЦ, глобулярними агрегатами ГТ та дендритними агрегатами ГС застосовано для вилучення іонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) з води, яка містила $1.3 \text{ ммоль дм}^{-3}$ As(V) , 10 ммоль дм^{-3} Cl^- та $2.5 \text{ ммоль дм}^{-3}$ SO_4^{2-} . В обох випадках (вихідної смоли та композиту) концентрація As(V) на виході з колонки була нижчою за ГДК (0.05 мг дм^{-3}). Проте як свідчать дані рис. 56, у випадку вихідної смоли ємність до проскоку становила 20 моль м^{-3} , а композиту, модифікованого наночастинками ГЦ, – 150 моль м^{-3} .

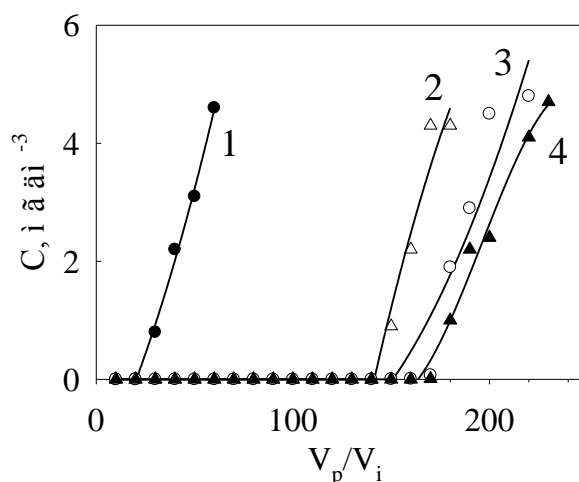


Рисунок 56 – Вилучення іонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) з води, яка містила $1.3 \text{ ммоль дм}^{-3}$ As(V) , а також 10 ммоль дм^{-3} Cl^- та $2.5 \text{ ммоль дм}^{-3}$ SO_4^{2-} . Іоніти: вихідна смола (1), іоніт, що містить наночастинки ГЦ (2), глобулярні агрегати ГТ (3) та дендритні агрегати ГС (4).

Підвищена динамічна обмінна ємність є результатом більшої обмінної ємності композиту з однієї сторони та вищої швидкості сорбції – з іншої (див. розділ 4).

Порівняємо отримані дані з літературними [146]. Для видалення з води, яка мала приблизно аналогічний сольовий склад, арсенат-іонів (вихідна концентрація становила $0.1 \text{ мг дм}^{-3} \text{ As(V)}$), застосовували композиційний іоніт (аніонообмінну смолу HAIX-G), модифікований ГФ. Співвідношення висоти іонообмінної колонки до її діаметру становило 20, а лінійна швидкість потоку розчину – 0.6 м год^{-1} . Ємність до проскоку досягалося при співвідношенні об'ємів розчину та іоніту, яке дорівнювало 5000. В нашому випадку співвідношення висоти шару іоніту та діаметру колонки становило 6.2, а лінійна швидкість розчину – 1.5 м год^{-1} . Співвідношення концентрацій розчинів As(V), які використовували у цій роботі та у [146] становило 1000, таким чином, варто було очікувати кількості колонкових об'ємів 5. Проте у випадку іонітів, модифікованих наночастинками, кількість об'ємів становить ≈ 150 . Зазначимо, що такий показник досягається при значно меншій кількості іоніту та більшій швидкості потоку розчину. Отже отримані результати свідчать про значно більшу ефективність досліджуваних іонітів.

Розглянемо відтворюваність сорбційних властивостей іонітів, які містять наночастинки інкорпорованої неорганічної складової (ГЦ, 2.1 мас. %), глобулярні агрегати у міжгелевих проміжках (ГЦ+ГФ, 7.4 мас. %), дендритні агрегати (ГС, 24 мас. %). Для порівняння використовували іоніт, який містив одночасно неагреговані частинки, глобулярні агрегати та агломерати (при осадженні необмінно сорбований електроліт, а саме розчин ZrOCl_2 , з іонообмінної смоли не видаляли). Таким чином, досліджували 4 серії іонітів різного типу. Для синтезу кожного типу композиту відбирали 5 наважок полімерної іонообмінної смоли, кожену наважку полімеру модифікували згідно однієї і тієї ж методики. Очікувалося, що сорбенти однієї і тієї ж серії будуть ідентичними за сорбційними властивостями.

Досліджували сорбцію іонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) на кожному з 5 зразків кожної серії. Як видно з діаграми 57а, одні й ті ж типи іонітів з різних партій демонструють практично однакові значення ємності до проскоку за іонами HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) (неагреговані наночастинки).

У випадку агрегатів, що розташовані у гідрофобних порах ємність до проскоку є дещо вищою, проте сорбційні властивості відтворюються гірше. Про це свідчать більші середні значення A_0 з однієї сторони та більші величини стандартного відхилення (S) – з іншої (рис. 57б). І, нарешті, деякі зразки іоніту, який містить всі типи частинок, демонструє найбільшу ємність до проскоку, проте й відтворюваність результатів є найнижчою.

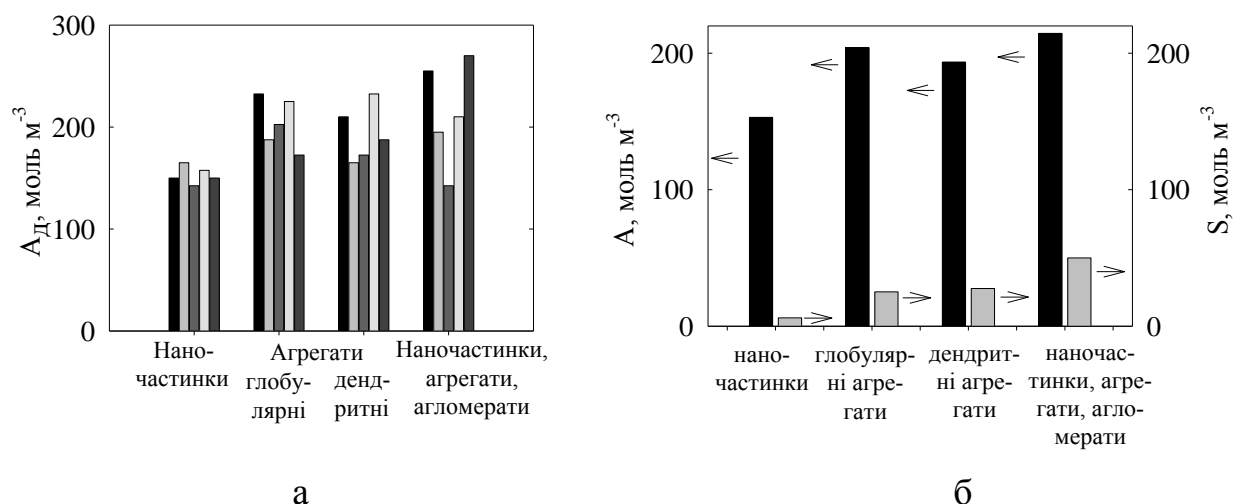


Рисунок 57 – Ємність до проскоку за іонами HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) для серій зразків органо-неорганічних іонітів (а, стовпчики різного кольору, кожна серія включає 5 однотипних зразків), середні значення ємності до проскоку (б, чорні стовпчики) та стандартне відхилення (б, сірі стовпчики).

Низька відтворюваність сорбційних даних у випадку іонітів, які містять дендритні та глобулярні агрегати, обумовлена, перш за все, складністю контролювання вмісту неорганічної складової у гідрофобних порах. Методика включала видалення необмінно сорбованого електроліту (розчину солі металу) з великих пор для запобігання утворення агломератів мікронних розмірів у дефектах структури. При промиванні іоніту певна кількість

електроліту видаляється й із міжгелевих проміжків, що зумовлює різну кількість інкорпорованого іоніту. Вочевидь, необмінно сорбований електроліт з гідрофільних пор видаляється важче, отже вміст інкорпорованих наночастинок у полімерній матриці є приблизно однаковим (див. підрозділ 3.6), що зумовлює високу відтворюваність сорбційних властивостей композитів.

Зразки іонітів, які містять велику кількість модифікатору у різному стані (неагреговані наночастинок, агрегати, агломерати), демонструють найменшу відтворюваність. Варто зазначити, що при пропусканні розчину через колонку, заповнену таким іонітом, на виході спостерігається збільшення мутності (рис. 58), виключення становить іоніт, який містить дендритні агрегати ГС.

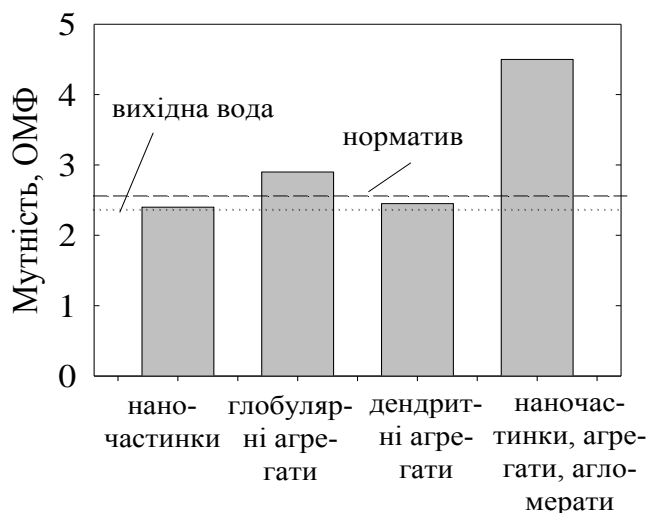


Рисунок 58 – Мутність арсенвмісного розчину після його пропускання через іонообмінну колонку.

Збільшення мутності викликано фрагментацією великих частинок, уламки яких легко видаляються з великих гідрофобних пор. При використанні іоніту, що містить глобулярні агрегати, мутність є значно меншою, проти дещо перевищує норматив для питної води (2.6 ОМФ, одиниця мутності за формазіном). Фрагментація, можлива, зокрема, за рахунок високого тиску набухання зі сторони гідрофільних пор. Це

призводить до розчавлення агрегатів, розмір яких є співставним із розміром міжгелевих проміжків. У випадку дендритних агрегатів мутність практично не змінюється: велика кількість осмотичних центрів у гідрофільних порах урівноважує тиск зі сторони гідрофільних пор і навіть призводить до стискання останніх (див. дані порометричних досліджень, підрозділ 3). Таким чином, фрагментація та вимивання частинок не відбувається. І, нарешті, у випадку іоніту, який містить неагреговані наночастинки, мутність рідини не змінюється після пропускання через колонку. Стабілізатором наночастинок, що унеможлиблює їх вимивання з іоніту, є система гідрофільних пор яка включає розширення (кластери) та звуження (канали). Саме звуження запобігають вимиванню наночастинок з фази іоніту.

Для оцінки можливості багаторазового використання іонітів необхідними є дослідження десорбції іонів. Це питання розглянуто у наступному підрозділі.

5.2 Регенерація іоніту, модифікованого неагрегованими наночастинками ГЦ

Розглянуто регенерацію іоніту, модифікованого неагрегованими наночастинками ГЦ. Як показано у попередньому підрозділі, цей іоніт характеризується значною ємністю до проскоку за арсенвмісними іонами та найбільшою відтворюваністю сорбційних властивостей. Для порівняння застосовували також немодифіковану іонообмінну смолу. Іоніти попередньо насичували іонами HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) в динамічному режимі до досягнення сорбційної ємності $0.5 \text{ ммоль см}^{-3}$. В якості регенеруючого агента використовували 0.1 М розчин NaOH . Як було встановлено попередньо, обробка іоніту розчином NaCl , який рекомендується виробниками іонітів для регенерації, не призводить до десорбції арсенвмісних аніонів.

На рис. 59 наведено вихідні криві регенерації іонітів. У випадку композиту, практично повна регенерація досягається після пропускання 14 об'ємів регенеруючого розчину. У [146] для регенерації витрачали 15

об'ємів, проте концентрація регенеруючого розчину була значно вищою (3 % NaCl та 2% NaOH). Це пов'язано зі слабкоосновним характером функціональних груп модифікатора, адже регенерація цих груп відбувається легше, ніж сильноосновних. Іншою причиною може бути екранування наночастинками четвертинних аміногруп полімеру при безпосередньому контакті частинок зі стінками пор або за рахунок блокування кластерів та каналів наночастинками. Внаслідок цього частина сильноосновних груп є виключеною з іонного обміну. Підтвердженням цього є порометричні дані (див. рис. 22а).

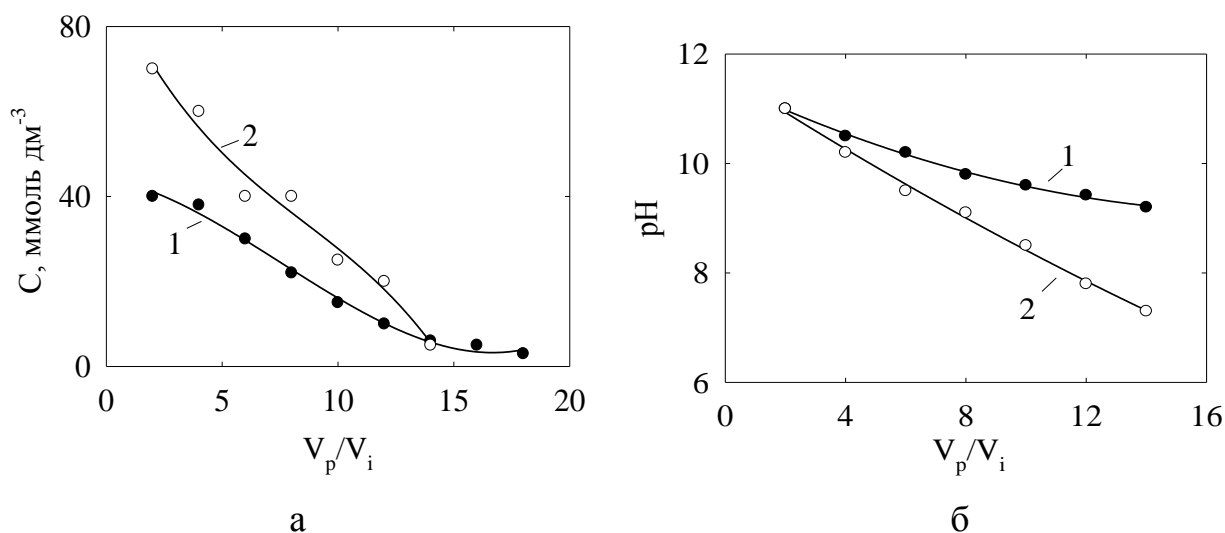


Рисунок 59 – Вміст іонів HAsO_4^{2-} (регенерація лугом, а) та рН розчину (промивання іоніту деіонізованою водою, б) на виході з колонки при регенерації немодифікованої смоли (1) та композиту, який містить неагреговані наночастинки ГЦ (2).

Що стосується немодифікованої смоли, після пропускання вказаного об'єму лужного розчину ступень регенерації досягає лише 67 % - при цьому на вихідній кривій спостерігається полого ділянка при $V_p/V_i > 14$. Варто також зазначити, що для промивання композиту потрібно менше деіонізованої води, ніж для промивання іонообмінної смоли. При пропусканні 14 об'ємів води рН розчину, який утворюється у колонці, набуває значень, придатних

для подальшого використання сорбенту (у цьому випадку вода, яку пропускають через колонку, не буде підлучуватися). Це слугує додатковим підтвердженням припущення про виключення частини гідрофільних пор полімеру з іонного обміну.

Досліджено також сорбцію і десорбцію токсичних аніонів при багаторазовому використанні іоніту, модифікованому наночастинками ГЦ (табл. 7). Поки ємність до проскоку не досягається, остаточної вміст арсену у розчині на виході з колонки є нижчим за ГДК (0.01 мг дм^{-3} за нормативами ВООЗ та ЄС). Іоніт регенерується практично повністю. Встановлено, що на протязі 5 циклів ступень вилучення арсенвмісних аніонів не зменшується.

Таблиця 7 – Багаторазове використання іоніту, модифікованого наночастинками ГЦ для видалення арсенвмісних іонів з води (вихідна концентрація As(V) становила 100 мг дм^{-3}), яка містить також $10 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ Cl}^-$ та $2.5 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$

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

5.3 Електромебранне вилучення іонів HCrO_4^- з розбавлених розчинів

Для електродеіонізації використовували композити, які містять неагреговані наночастинки ГЦ (2 мас. %) [129] та дендритні агрегати ГС (24 мас. %) [144].

Для здійснення електромебранного вилучення хроматвмісних іонів з комбінованих розчинів, які моделюють промивні води гальванічних ванн, зробимо передусім кількісні оцінки. Коли початкова концентрація іонів

HCrO_4^- у розчині становить 0.2 моль м^{-3} при швидкості потоку останнього $2 \times 10^{-7} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$, для повного вилучення іонів швидкість їх переносу через мембрану повинна становити $4 \times 10^{-8} \text{ моль с}^{-1}$. Оскільки площа мембрани становить $1.6 \times 10^{-3} \text{ м}^2$, необхідно, щоб досягався потік $2.5 \times 10^{-5} \text{ моль м}^{-2} \text{ с}^{-1}$. У випадку композиту ємність до проскоку досягає 62.5 моль м^{-3} . Таким чином, градієнт потенціалу повинен досягати 2600 В м^{-1} у відповідності з міграційною складовою рівняння Нернста-Планка.

У випадку вихідної смоли, аналогічні розрахунки дають величину необхідної напруги 706 В (для композиту вона становить 28 В). У цьому випадку процес електродеіонізації потребує більш високих витрат енергії.

Як приклад, рис. 60 ілюструє залежності кількості Cr(VI) в електродних відділеннях від часу при перебігу електродеіонізації, яка відбувається при 30 В . Після певного індукційного періоду, коли перенос через мембрану не відбувається (акумулявання іонів в іоніті), залежність $n - \tau$ стає лінійною, що відповідає стаціонарному стану. Струм залишається практично постійним у часі.

При використанні композиту у розчині на виході з міжмембранного відділення не було знайдено Cr(VI) . Таким чином, можна стверджувати, що ступень вилучення аніонів досягає 100% (рис. 61). При проходженні розчину через центральне відділення відбувалося його підлуження: величина рН зростала з 3 до 5, що було зумовлено не тільки дисоціацією води на поверхні катіонообмінної мембрани зі сторони відділення знесолення, але й іонним обміном. Таким чином, підлуження не може бути компенсовано за рахунок підкислення розчину біля поверхні аніонообмінної мембрани.

Розрахунок матеріального балансу дає еквівалентну кількість іонів, які сорбуються аніонітом та мігрують через аніонообмінну мембрану (потік становить $2.45 \times 10^{-5} \text{ моль м}^{-2} \text{ с}^{-1}$). Іншими словами, експериментальна величина знаходиться в хорошій відповідності з розрахованою.

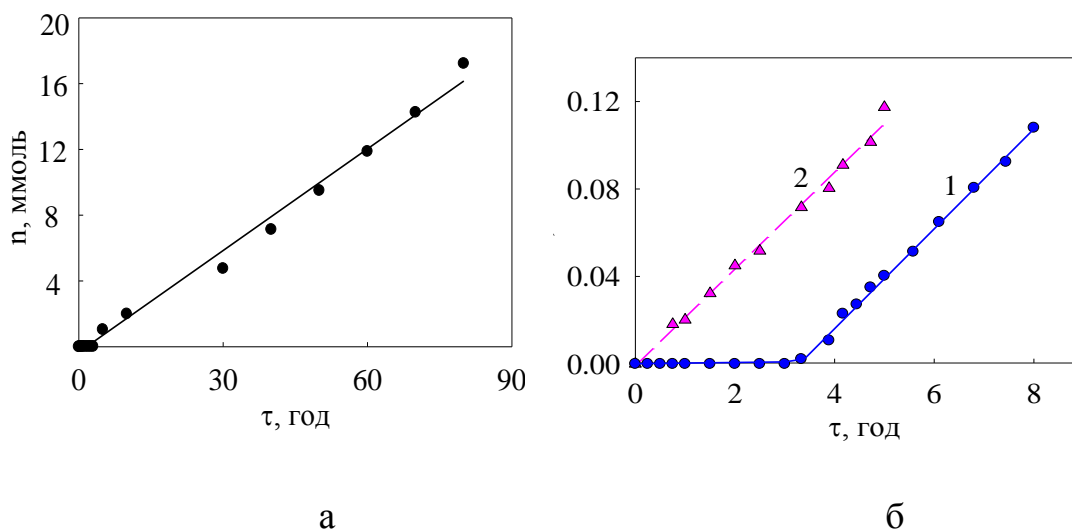


Рисунок 60 – Кількість HCrO_4^- в електродних відділеннях як функція часу при перебігу електродеіонізації (30 В). Матеріали: композит (а), вихідна смола (б1) та скляні частинки (б2) [129].

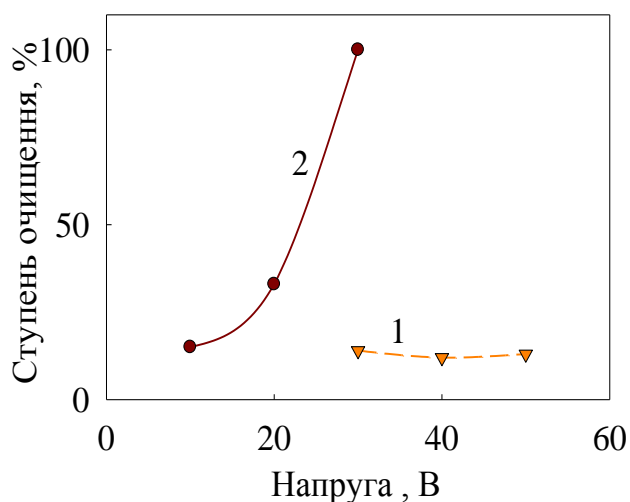


Рисунок 61 – Ступень вилучення іонів HCrO_4^- з комбінованого розчину як функція напруги. Тут 1 – вихідна смола, 2 – композит.

Для немодифікованої смоли та скляних частинок (електродіаліз) знайдено набагато менший потік ($3.72 \text{ моль м}^{-2}\text{с}^{-1}$), ступень очищення менше 10% при досягненні стаціонарного стану. Це означає, що вихідна смола відіграє функцію іонообмінної колонки до досягнення насичення, далі процес трансформується в електродіаліз. В останньому випадку перенос іонів через аніонообмінну смолу не відбувається, її гранули виконують функцію

турбулізаторів потоку розчину. Дійсно, з розчину видаляється тільки $\approx 10\%$ токсичних іонів (рис. 5.8), що відповідає електродіалізу. Що стосується композиту, у стаціонарному стані досягається менша величина очищення розчину при напрузі, яка нижча за 30 В. При 10 В ступень вилучення іонів HCrO_4^- відповідає електродіалізу.

Для електродеіонізації хромвмісного розчину використовували також аніоніт, який містив 24% мас. SnO_2 (дендритні агрегати наночастинок) Встановлено, що при 30 В досягається потік іонів HCrO_4^- через аніонообмінну мембрану 2.4×10^{-5} моль $\text{m}^{-2} \text{c}^{-1}$, що практично співпадає із теоретично оціненим значенням. При цьому вміст Cr(VI) у діалізаті становить величину, нижчу за 0.05 мг дм^{-3} (ГДК). Як і у випадку іоніту, що містить неагреговані наночастинок, при нижчих величинах напруги стаціонарний стан не досягається. В інтервалі 5-20 В напруженість електричного поля є недостатньою для забезпечення необхідної швидкості переносу сорбованих іонів у фазі іоніту.

Варто зазначити, що композиційні іоніти можуть бути використані для видалення з розчинів не лише токсичних домішок, але й типових для води аніонів. Більш детально це питання розглянуто у наступному підрозділі.

5.4 Переробка нанофільтраційного пермеату молочної сироватки

Для переробки нанофільтраційного пермеату використовували ті ж самі іоніти, що й для електродеіонізації хромвмісних розчинів. На рис. 62 наведено вихідні криві, які отримано при пропусканні нанофільтраційного пермеату молочної сироватки ($90\text{-}200 \text{ см}^3$) через іонообмінну колонку, заповнену вихідною смолою або композитами (5 см^3).

На виході утворювався лужний розчин, рН якого становив 11.5 до досягнення ємності за проскоком. У подальшому величина рН зменшувалася, оскільки аніоніт переходив у повністю заміщену форму. Як свідчить аналіз даних рис. 62, ємність до проскоку за іонами Cl^- досягала 0.75 (немодифікована смола), 1 (композит, що містить неагреговані

наночастинки) та $1.3 \text{ ммоль см}^{-3}$ (композит, модифікований дендритними агрегатами). Ці величини становили 65 (вихідна смола), 75 (композит, що містить неагреговані наночастинки) та 87 % (композит, що містить дендрити) від повної обмінної ємності цих матеріалів. Лужний розчин у подальшому можна використовувати для першого промивання устаткування переробки молока та сироватки. Одночасно з іонами Cl^- видаляються аніони органічних кислот (цитрати, лактати тощо). Це підтверджено даними потенціометричного титрування пермеату, попередньо підлуженого до рН 11.5 (наявність буферних ділянок на кривій), та розчину після пропускання через іонообмінну колонку.

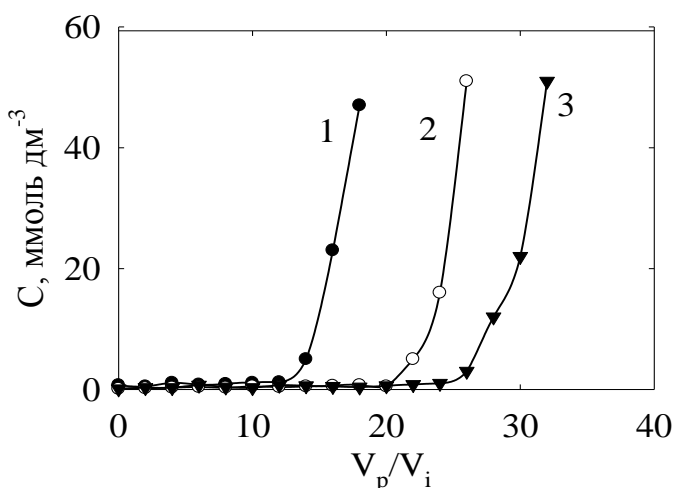


Рисунок 62 – Вихідні криві сорбції іонів Cl^- немодифікованою іонообмінною смолою (1) та композитами (2, 3), які містять неагреговані наночастинки ГЦ (2) та дендритні агрегати ГС (3).

Іоніти (вихідну смолу та композит, що містить неагреговані наночастинки) регенерували 0.1 М розчином NH_4OH (для регенерації іонітів необхідно ≈ 15 колонкових об'ємів розчину, у нашому випадку $\sim 75 \text{ см}^3$) та нейтралізували 0.1 М розчином HNO_3 . Розчин випарювали, сухий залишок розчиняли у 100 см^3 деіонізованої води та визначали вміст іонів Cl^- та NO_3^- . Встановлено, що мольне співвідношення NH_4NO_3 та NH_4Cl становило 1:1.3 (іонообмінна смола), 1:3.7 (композит, що містить неагреговані

наночастинки). У випадку іоніту, який містить дендритні агрегати, для регенерації застосовували 20 об'ємів регенеруючого розчину. При цьому мольне співвідношення NH_4NO_3 та NH_4Cl становило 1:3.4.

Сушу суміш вказаних солей, для приготування якої можна застосувати гелівипарювання, запропоновано застосовувати як компонент комплексного добрива для лужних ґрунтів. Можливо оминати стадію випарювання і застосовувати розчин як добавку до рідких добрив.

Промивну воду (15 об'ємів) використовували для приготування свіжого розчину NH_4OH для регенерації. Цикли сорбції-регенерації повторювали 5 разів (табл. 8).

Таблиця 8 – Багаторазове використання іонітів для переробки нанофільтраційного пермеату молочної сироватки

Модифікатор іоніту	A_d , ммоль см ⁻³ , цикл				
	1	2	3	4	5
–	0.75	0.60	0.52	0.46	0.40
Неагреговані наночастинки ГЦ	1.00	0.92	0.85	0.81	0.72
Дендритні агрегати наночастинок ГС	1.30	1.25	1.31	1.28	1.31

Із таблиці видно, що у випадку немодифікованої смоли та іоніту, який містить неагреговані наночастинки, динамічна сорбційна ємність поступово зменшується від циклу до циклу, що пояснюється отруєнням іоніту органічними речовинами, які акумулюються у гідрофобних порах. Такі речовини вимиваються лише кислими розчинами, після чого іоніт потребує

повторної регенерації для переведення його в ОН форму. Для композиту, модифікованого дендритними агрегатами, величина ємності до проскоку залишається сталою. Це означає, що гідрофілізація міжгелевих проміжків за рахунок дендритних агрегатів запобігає адсорбції органіки.

5.5 Висновки до розділу 5

– Досліджено сорбцію іонів HCrO_4^- у динамічному режимі іонітом, який містить неагреговані нанчастинки ГЦ. Показано, що композит демонструє значно більшу ємність до проскоку у порівнянні з немодифікованою смолою. Додавання до хромвмісного розчину Na_2SO_4 призводить до значного зменшення ємності до проскоку модифікованого іоніту. У випадку композиту зменшення є не вельми суттєвим. Аналогічна ситуація спостерігається й при сорбції HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) з розчинів, приготовлених на деіонізованій та водопровідній воді.

– На прикладі сорбції іонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) показано, що іоніти, модифіковані неагрегованими наночастинками, демонструють найкращу відтворюваність сорбційних властивостей, а всіма типами частинок (неагрегованими частинками, агрегатами та агломератами) – найменшу. Іоніти, модифіковані агрегатами наночастинок, займають проміжне положення. Більш того, при проходженні розчину через іоніти, модифіковані глобулярними агрегатами та агломератами, спостерігається збільшення мутності, що зумовлено фрагментацією інкорпорованих частинок. У випадку іонітів, які містять неагреговані наночастинки або дендритні агрегати, збільшення мутності не відбувається.

– Суттєвою перевагою композитів перед полімерними іонітами є потреба у меншій кількості лужного реагенту для регенерації та води для промивання. Встановлено можливість багаторазового використання композиційних іонітів за умов їх регенерації лужними розчинами.

– Іоніти, модифіковані неагрегованими наночастинками ГЦ та дендритними агрегатами ГС, використані для електродеіонізаційного

видалення іонів HCrO_4^- з розчину, який моделює промивні води гальванічної ванни. На відміну від іонообмінної смоли, основний перенос іонів відбувається у фазі іоніту, а вміст токсичного компоненту у розчині знижується до рівня ГДК.

– Композиційні іоніти, які містять наночастинки ГДЦ або дендритні агрегати ГС, застосовували для знесолення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки. У даному випадку більшу стійкість до акумулювання органіки виявляє іоніт, модифікований агрегатами, що зумовлено гідрофілізацією його гідрофобних пор. Отриманий лужний розчин не має характерного неприємного запаху та довше зберігається на відміну від пермеату. Його запропоновано використовувати для первинного промивання обладнання. Розчин, який утворюється після регенерування іоніту аміаком та подальшої нейтралізації, запропоновано використовувати в якості добавок до рідких добрив, призначених для лужних ґрунтів.

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 – $0.038 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Коефіцієнти дифузії іонів HCrO_4^- , визначені електромембранним методом, досягають 1.84×10^{-12} (вихідна смола) та $4.12 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ (композит).

3. Виявлено, що композити, модифіковані неагрегованими наночастинками, виявляють підвищену спорідненість до аніонів HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-). 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 наночастинками, 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 HAsO_4^{2-} (H_2AsO_4^-) та HCrO_4^- 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 наночастинками або їх дендритними агрегатами, для очищення води від домішок As(V) . Ємність до проскоку для цих іонітів 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, іоніти повністю регенеруються лужним розчином і можуть бути застосовані багаторазово. Композити можна рекомендувати для електродеіонізаційного видалення іонів HCrO_4^- з комбінованих розчинів: при напрузі 20 В вдається знизити вміст цього токсичного компоненту до рівня ГДК.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Perfluorinated Ionomer Membranes : ACS Symposium Series / editors A. Eisenberg, H. L. Yeager. Washington: American Chemical Society, 1982. V. 180. – 371 p.
2. Hsu W.Y. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes / W.Y. Hsu, T.D. Gierke // J. Membr. Sci. – 1983. – V.13, N 3.– P. 307-326.
3. Kononenko N.A. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry / Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volkovich Y.M. // Adv.Colloid. Interface Sci. – 2015. – V. 222. – P. 425-435.
4. Eisenberg A. Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach / A. Eisenberg // Macromolecules. –1970. – V. 3, N 2, – P. 147–154.
5. Structure and application of ion containing polymers / R.A. Weiss, W.Y. Macknight, R.D. Lundberg [et al.] *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems* : ACS Symposium Series / editors A. Eisenberg, F.E. Bailey. Washington: American Chemical Society, 1986. V. 302. – P. 2-19.
6. Dreifus B. Clustering and hydration in ionomers. *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems* : ACS Symposium Series / editors A. Eisenberg, F.E. Bailey. Washington: American Chemical Society, 1986. V. 302. P. 103-119.
7. Fujimura M. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima / Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. // Macromolecules. – 1983. – V. 14. – P. 1309-1315.
8. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. Part I / James P. J., Elliott J. A., McMaster T. J. [et al.] // J. Mater. Sci. – 2000. – V.35, N 20. – P. 5111-5119.
9. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. Part II / James P. J., Elliott J. A., McMaster T. J. [et al.] // J. Mater. Sci. – 2000. – V.35, 20. – P. 5120-5129.
10. Young S.K. Small-angle neutron scattering investigation of structural changes in nafion membranes induced by swelling with various solvents / Young S.K.,

- Trevino S.F., Beck N.C. // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* – 2002. – V. 40, N 4 – P. 387-400.
11. Conducting properties of a gel ionite modified with zirconium hydrophosphate nanoparticles / Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volkovich Y.M. [et al.] // *Russ. J. Electrochem.*, – 2013. – V. 49, N 3. – P. 209-215.
 12. Dobrevsky J. Investigation of pore structure of ion exchange membranes / J. Dobrevsky, A. Zvezdov // *Desalination*. – 1979, – V. 28, N 3. – P. 283-289.
 13. Kun K.A. The pore structure of macroreticular ion exchange resins / K.A. Kun, R. Kunin // *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* – 1967. – V. 16, 3. – P. 1457-1469.
 14. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various technique/ Kononenko N., Nikonenko V., Grande D. [et al.] // *Adv. Colloid. Interface Sci.* – 2017. – V. 246. – P. 196-216.
 15. Impregnating titanium phosphate nanoparticles onto a porous cation exchanger for enhanced lead removal from waters / Jia K., Pan B., Lav L. [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 331, N 2. – P. 453-457.
 16. A comparative study on Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} sorption onto zirconium phosphate supported by a cation exchanger / Zhang Q.R., Du W., Pan B.C. [et al.] // *J. Hazardous Mater.* – 2008. – V. 152. – P. 469-475.
 17. Eikerling M. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: a random network model / Eikerling M., Kornyshev A.A., Stimming U.J. // *J. Phys. Chem. B* – 1997. – V. 101, N 50. – P. 10807-10820.
 18. Verbrugge M.W. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes I. A Macrohomogeneous Mathematical Model / M.W. Verbrugge, R.F. Hill // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137, N 3. – P. 886-893.
 19. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes / Wescott J.T., Qi Y., Subramanian L. [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V.124, N 13. – P. 134702.
 20. Mauritz K.A. State of Understanding of Nafion / K.A. Mauritz, R.B. Moore // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104, N 10. – P. 4535-4585.

21. Schmidt-Rohr K. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes / K. Schmidt-Rohr, Q. Chen // *Nature Mat.*– 2008. – V. 7. – P. 75-83.
22. Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method / Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Yu.M. [et al] / *J. Applied Chem. USSR.* –1985. –V. 58. – P. 2029-2033.
23. Berezina N.P. Hydrophilic properties of heterogeneous ion-exchange membranes / Berezina N.P., Kononenko N.A., Vol'fkovich Yu.M. // *Russ. J. Electrochem.* – 1994. – V. 30, N 3. – P. 329-335.
24. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure / Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Adv. Colloid. Interface Sci.* – 2008. – V. 139, N 1-2. – P. 3-28.
25. Yaroslavtsev A.B. Ion transfer in ion-exchange and membrane materials / Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I. // *Russ. Chem. Rev.* – 2003. – V.72, 5. – P. 393-421.
26. Yaroslavtsev A.B. Ion-exchange membrane materials: properties, modification, and practical application / A.B. Yaroslavtsev, V.V. Nikonenko // *Nanotech. in Russia*, –2009. –V. 4, N 3-4. – P. 137-159.
27. Nikonenko V.V. Ion transfer through charged membranes: structure, properties, and theory / Nikonenko V.V., Yaroslavtsev A.B., Pourcelly G. *Ionic interactions in natural and synthetic macromolecules* / editors A. Ciferri, A. Perico. New Jersey: Wiley, Hoboken, 2012. – P. 267-335,
28. Volfkovich Y.M. Influence of the electric double layer on the internal interfaces in an ion-exchanger on its electrochemical and sorption properties / Y.M. Volfkovich // *Soviet Electrochem.* – 1984. – V. 20, N 5. – P. 621-628.
29. Helfferich F. Ion Exchange / Fridrich Helfferich. – New York : Dover, 1995. – 641 p.
30. Mark J.E. Physical Properties of Polymers Handbook/ James E. Mark. – New York : Springer-Verlag, 2007. – 1076 p.

31. Kimoto K. Water absorption and Donnan equilibria of per-fluoroionomer membranes for the chlor-alkali process / K. Kimoto // *Electrochem. Sci. Tech.* – 1983. – V.130, N 2. – P. 334-341.
32. Flory P.J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling / P.J. Flory, J.J. Rehner // *J. Chem. Phys.* – 1943. – V. 11, N 11. – P. 521-526.
33. Pushpa K.K. Thermodynamics of water sorption by perfluorosulphonate (Nafion-117) and polystyrene–divinylbenzene sulphonate (Dowex 50W) ion-exchange resins at 298 ± 1 K / Pushpa K.K., Nandan D., Iyer R.M. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1988. – V. 84, N 6. – P. 2047-2056.
34. Tripathi B.P. Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications / B.P. Tripathi, V.K. Shahi // *Progr. in Polymer Sci.* – 2011. – V. 36, N 7. – P. 945-979.
35. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites / Sanchez C., Julián B., Belleville P., Popall M. // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15, N 35-36 – P. 3559-3592.
36. Methods for the preparation of organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cells. / Rezakazemi M., Sadrzadeh M., Mohammadi T., Matsuura T. *Organic-inorganic composite polymer electrolyte membranes* / editors Inamuddin, Mohammad A., Asiri A.M. Switzerland: Springer, 2017. – P. 311-325,
37. Jones D.J. Fuel cell technology and applications / D.J. Jones, J. Roziere. *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications* / editors Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A. Chichester : Wiley, 2003. V. 3. – P. 447-455,
38. Lu Yu.-K. An Imprinted Organic–Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution / Yu.-K. Lu, X.-P. Yan // *ACS Publ. Anal. Chem.* – 2004. – V. 76, N 2. – P. 453-457.
39. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties/ Dzyazko Yu. S.,

- Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M. [et al] // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2014. – V. 198. – P. 55-62.
40. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cellulose acetate–tin (IV) phosphate nanocomposite / Rathore B.S., Sharma G., Pathania D., Gupta V.K. // *Carbohydr. Polymers* – 2014. – V. 103, – P. 221-227.
41. Akhavan B. Plasma Polymer-Functionalized Silica Particles for Heavy Metals Removal / Akhavan B., Jarvis K., Majewski P. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7, N 7. – P. 4265-4274.
42. Sahu A. K. Novel organic–inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs / Sahu A. K., Bhat S. D., Pitchumani S. // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V 345, 1-2. – P. 305-314.
43. Taherian R. Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites / R. Taherian// *Composites Sci. Technol.* – 2016. – V. 123. – P. 17-31.
44. Nanocomposite membranes made of zirconium phosphate sulfophenylene phosphonate dispersed in polyvinylidene fluoride: Preparation and proton conductivity / Casciola M., Alberti G., Ciarletta A. [et al] // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176, N 39-40. – P. 2985- 2989.
45. Mechanism exploration of ion transport in nanocomposite cation exchange membranes / Tong X., Zhang B., Fan Y., Chen Y. // *Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – V. 9, N 15. – P. 13491-13499.
46. Khan A. A. Electrical conductivity and ion-exchange kinetic studies of a crystalline type ‘organic–inorganic’ cation-exchange material: polypyrrole/polyantimonic acid composite system, $(\text{Sb}_2\text{O}_5) (\text{--C}_4\text{H}_2\text{NH--}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Khan A. A., Alam M. M., Inamuddin M.F. // *J. Electroanalyt. Chem.* – 2004. – V. 572, N 1. – P. 67-78.
47. Novel organic–inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs / Sahu A. K., Bhat S. D., Pitchumani S. [et al] // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V 345, N 1-2. – P. 305-314.

48. Khan A.A. Electrical behavior of conducting polymer based ‘polymeric–inorganic’ nanocomposite: Polyaniline and polypyrrole zirconium titanium phosphate / A.A. Khan, L. Paquiza // *Synth. Metals.* –2011. – V. 161, N 9-10. – P. 899-905.
49. Transport properties of hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated ion exchange membranes and nanosized ceria / Kuznetsova E.V., Safronova E.Yu., Ivanov V.K. [et al] // *Nanotechn. in Russia.* – 2013. – V. 8, N 7-8. – P. 461-465.
50. Muriithi B. Proton Conductivity of Nafion/Ex-Situ Sulfonic Acid-Modified Stöber Silica Nanocomposite Membranes As a Function of Temperature, Silica Particles Size and Surface Modification / B. Muriithi, D.A. Loy // *Membranes.* – 2016. – V.6, N 1. – P. 12.
51. Anomalous behavior of proton transport and dimensional stability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) nonwoven/silicate composite proton exchange membrane with dual phase co-continuous morphology/ Won J.-H., Lee H.-J., Lim J.-M. [et al] // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 450. – P.235-241.
52. Influence of the size and shape of silica nanoparticles on the properties and degradation of a PBI-based high temperature polymer electrolyte membrane / Ossianer T., Heinzl C., Gleich S. [et al] // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 454. – P. 12-19.
53. Sulfonated titania submicrospheres-doped sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid membranes with enhanced proton conductivity and reduced methanol permeability / Xu T., Hou W., Shen X. [et al] // *J. Power Sour.* – 2011. – V. 196, N 11. – P. 4934-4942.
54. Novel modification method to prepare crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone)/silica hybrid membranes for fuel cells / Feng Sh., Shang Yu., Liu G. [et al] // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195, N 19. – P. 6450-6458.
55. Novel organic–inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs / Sahu A. K., Bhat S. D., Pitchumani S. [et al] // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V 345, N 1-2. – P. 305-314.

56. Khan A.A. Electrical behavior of conducting polymer based ‘polymeric–inorganic’ nanocomposite: Polyaniline and polypyrrole zirconium titanium phosphate / A.A. Khan, L. Paquiza // *Synth. Metals.* –2011. – V. 161, N 9-10. – P. 899-905.
57. Transport properties of hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated ion exchange membranes and nanosized ceria / Kuznetsova E.V., Safronova E.Yu., Ivanov V.K. [et al] // *Nanotechn. in Russia.* – 2013. – V. 8, N 7-8. – P. 461-465.
58. Muriithi B., Loy D.A. Proton Conductivity of Nafion/Ex-Situ Sulfonic Acid-Modified Stöber Silica Nanocomposite Membranes As a Function of Temperature, Silica Particles Size and Surface Modification / B. Muriithi, // *Membranes.* – 2016. – V.6, N 1. – P.12.
59. Anomalous behavior of proton transport and dimensional stability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) nonwoven/silicate composite proton exchange membrane with dual phase co-continuous morphology/ Won J.-H., Lee H.-J., Lim J.-M. [et al] / *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 450. – P.235-241.
60. Influence of the size and shape of silica nanoparticles on the properties and degradation of a PBI-based high temperature polymer electrolyte membrane / Ossianer T., Heinzl C., Gleich S. [et al] // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 454. – P. 12-19.
61. Sulfonated titania submicrospheres-doped sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid membranes with enhanced proton conductivity and reduced methanol permeability / Xu T., Hou W., Shen X. [et al] // *J. Power Sources* – 2011. – V. 196, N 11. – P. 4934-4942.
62. Environmentally-safe bimetallic Ag@Co magnetic nanocomposites with antimicrobial activity / Alonso A. Vignes N., Munoz X. [et al] // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47, N 37. – P. 10464-10466.
63. American Water Works Association Arsenic [Journal] // *Mainstream.* - [s.l.] : AWWA, 2001. - 2 : Vol. 45.

64. Arnarson T. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite / T. Arnarson, R. Kell // *Marine Chemistry*. –2000. – 3-4 : V. 71. N 3-4. – P. 309-320.
65. Ashley J. Adsorption of Cu(II) and Zn(II) by estuarine, riverine and terrestrial humic acids / J. Ashley // *Chemosphere*. – 1996. – V. 33, N 11. – P. 2175-2187.
66. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models / Baohua G., Schmitt Yu., Chen Z. [et al.] // *Environ. Sci, Technol.* – 1994. – V. 28, N 1. – P. 38-46.
67. Mazumder D.G. Chronic arsenic toxicity: Studies in West Bengal, India / D.G. Mazumder, U.B.Dasgupta // *The Kaohsiung Journal of Medical Sciences*. – 2011. – V. 27, N 9. –P. 360-370.
68. Jantaping N. Influences of crystallographic texture and nanostructural features on corrosion properties of electrogalvanized and chromate conversion coatings / Jantaping N., Schuh C.A, Boonyongmaneerat Yu.// *Surf. and Coat. Tech.* – 2017. – V. 329. – P.120-130.
69. The Effect of Hexavalent Chromium on the Incidence and Mortality of Human Cancers: A Meta-Analysis Based on Published Epidemiological Cohort Studies/ Deng Yu., Wang M., Tian T. [et al] // *Front Oncol.* – 2019. – V. 9, N 24. – P. 1-15.
70. Chromate and the Environment: Removal and Utilization of Industrial Waste / Mainier F. B., Leite P. P. B., Reis M. F., Silva T. T. // *J. Chem. Chem. Eng.* – 2016. – V. 10. – P. 147-152.
71. Separation of chromium from water samples using eggshell powder as a low-cost sorbent: kinetic and thermodynamic studies / Hasti D., Alok M., Noorisepehr M. [et al] // *Desalination and Water Treatment*. – 2015. –V. 53, N 1. – P. 214-220.
72. Mohan D. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review/. D. Mohan, Ch.U. Pittman // *J. Hazard. Mater.* – 2007. –V. 142, N 1-2. – P. 1-53.

73. Mitchenko T. Development of Novel Multifunctional Sorbents on a Basis of Ion Exchange Resin Exhausted in Processes of Water Demineralization / Mitchenko T., Makarova N., Shevchuk H. // *J Ion Exchange*. – 2007.– V. 18, N 4. – P. 558-563.
74. Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite / Li Z., Beachner R., McManama Z., Hanlie H.// *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2007. – V. 105, N 3, – P. 291-297.
75. Ng K.-S, Arsenic Removal Technologies for Drinking Water Treatment / Ng K.-S., Ujang Z., Le-Clech P. // *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. –2004. –V. 3, N 1.– P. 43–53.
76. Dzombak D. Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide. / D. Dzombak, F. Morel – New York : Wiley, 1990. – 416 p.
77. Cornell R. Schwertmann U. Iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses / R. Cornell, U. Schwertmann – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – 694 p.
78. Lalvani S. Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent / S. Lalvani // *Carbon*. – 1998.– V. 36, N 7-8. – P. 1219-1226.
79. Holl W.H. Mechanisms of Arsenic Removal From Water / W.H. Holl // *Environ. Geochem. Health*. – 2010. – V.32, N 4. – P. 287-290.
80. DeMarco M. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent / DeMarco M. SenGupta A., Greenleaf J.// *Water Research*. – 2003. – V. 37, N 1. – P. 164-176.
81. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review / Guan X., Du J., Meng X. [et al] // *J. Haz. Mat.* –2012. – V. 215-216. – P. 1-16.
82. Debnath S. Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide / S. Debnath, U.C. Ghosh// *J. Chem. Therm.* – 2008. – V. 40, 1. – P. 67-77.

83. Goswami S. Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide / S. Goswami, U.C. Ghosh // *Water SA*. – 2005. – V. 31, N 4. – P. 597-602.
84. Research progress of arsenic removal from wastewater / Sun L., Lu M., Li Q. et al. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2019. – V. 218. – P. 1-5.
85. Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles / Cui H., Li Q., Gao S., Shang J. K. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2012. – V. 18, N 4, – P. 1418-1427.
86. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide / Rodrigues L. A., Maschio L. J., Silva R. E., Silva M.L. C. P. // *J. Haz. Mat.* – 2010. – V. 173, N 1–3. – P. 630-636.
87. Phoebe Z. R., Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review. / Z. R. Phoebe, J. S. Heather // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5, N 38. – P. 29885-29907.
88. Lim A. P. A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater / A. P. Lim, A. Z. Aris // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. – 2014. – V. 13, N 2. – P. 163–181.
89. Kumari M. Heavy Metals [Chromium (VI) and Lead (II)] Removal from Water Using Mesoporous Magnetite (Fe_3O_4) Nanospheres / Kumari M., Pittman C.U., Mohan D. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015, – V. 442. – P. 120-132:
90. Chromium (VI) removal from water by means of adsorption-reduction at the surface of amino-functionalized MCM-41 sorbents / Fellenz N., Perez-Alonso F.J., Martina P. P. [et al.] // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2017. – V. 239. – P. 138-146.
91. On the removal of hexavalent chromium by olive stones coated by iron-based nanoparticles: Equilibrium study and chromium recovery / Vilardi G. Ochando-Pulido M.J., Verdone M. [et al.] // *J. Cleaner Product.* – 2018. – V. 190. – P. 200-210.

92. Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr(VI) removal from water / Lu J., Xu K., Yang J. [et al.] // *Carbohydrate Polym.* – 2017. – V. 173. – P.28-36.
93. Metal–organic framework@silica as a stationary phase sorbent for rapid and cost-effective removal of hexavalent chromium / El-Mehalmey W.A., Ibrahim A. H., Abugable A.A., [et al.] // *J. Mater. Chem. A*, – 2018, – V. 6, N 6. – P. 2742-2751.
94. Nasrollahpour A. Hexavalent chromium removal from water by ionic liquid modified metal-organic frameworks adsorbent / A. Nasrollahpour, S.E. Moradi // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2017. – V. 243. – P. 47-55.
95. Shaikh S.H. Polyhydroxamic acid functionalized sorbent for effective removal of chromium from ground water and chromic acid cleaning bath / S.H. Shaikh, S.A. Kumar // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 326. – P. 318-328.
96. Ion Exchange. Studies and Application / [editor A. Kilislioglu] – London: IntechOpen, 2015. – Book is accessed: <https://www.intechopen.com/books/ion-exchange-studies-and-applications>
97. Patent US7291578B2 USA, IPC B02] 2'0/26. Method of manufacture and use of hybrid anion exchanger for selective removal of contaminating ligands from fluids and method of manufacture thereof / SenGupta A. K., Cumbal L.: applicant and holder A. K. SenGupta. – N 10/925,600 ; filled 24.08.2004 ; published 21.07. 2005, US Patent Documents 06.11.2007.
98. An B. Selective removal of arsenate from drinking water using a polymeric ligand exchanger / An B., Steinwinder T.R., Zhao D. // *Water Reserch.* – 2005. – V. 39, N 20. – P. 4993-5004.
99. A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction / [editors Mu Naushad M., Al-Othman Z.A.] – New York : Nova Science Publishers, 2013. – 340 p.
100. Ranking traditional and nano-enabled sorbents for simultaneous removal of arsenic and chromium from simulated groundwater / Gifford M., Hristovski K., Westerhoff P.// *Sci. Total Envir.* – 2017. – V. 601-602. – P.1008-1014.

101. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / Марсель Мулдер : пер. с англ. А. Ю. Алентьева, Г. П. Ямпольской, под ред. Ю. П. Ямпольского, В. П. Дубяги. – М: Мир, 1999. – 513 с.
102. Ionic Separation in Electrodeionization System: Mass Transfer Mechanism and Factor Affecting Separation Performance / Hakim A.N., Khoiruddin K., Ariono D., Wenten I.G. // *Separ. Purif. Reviews.* – 2019. – Статья доступна за адресою <https://doi.org/10.1080/15422119.2019.1608562>
103. Дзязько Ю.С. Ионообмінні та транспортні властивості гідратованих матеріалів на основі фосфатів та діоксидів цирконію. Дис. докт. хім. наук: 02.00.04. – К.: ІЗНХ ім. В.І. Вернадського, 2013. – 359 с.
104. Alvarado L. Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications / L. Alvarado, A. Chen // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 132. – P. 583-597.
105. Rozhdestvenska L. M., Electrodeionization of a Ni²⁺-containing solution using highly hydrated zirconium hydrophosphate / Dzyazko Yu. S., Belyakov V.N.// *Desalination.* – 2006. – V. 198. – P. 247-255.
106. Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electrodialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution / Dzyazko Yu.S., Rudenko A.S., Yukhin Yu.M., [et al] / *Desalination.* – 2014. – V. 342. – P. 43-51.
107. Alvarado L. Investigation of Current Routes in Electrodeionization System Resin Beds During Chromium Removal / Alvarado L., Rodríguez-Torres I., Balderas P. // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V.182. – P. 763-768.
108. Feasibility studies of discontinuous electro-regeneration processes in environmentally-friendly plating for chromate separation from a binary system. / Bergmann M.E.H., Iourtchouk T., Rittel A., Zuleeg H. // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54, N 9. – P. 2417-2424.
109. Investigation of the performance determinants in the treatment of arsenic-contaminated water by continuous electrodeionization / Lee D., J.-Y. Lee, Kim Y., Moon S.-H. // *Separ. Purif. Technol.* – 2017. – V. 179. – P. 381-392.

110. Electrodeionization of Cr (VI)-containing solution. Part I: Chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger / Dzyazko Yu. S.; Rozhdestvenskaya L. M.; Vasilyuk S. L. [et al] // Chem. Eng. Comm. – 2009. - V. 196, N 1-2. - P. 3-21.
111. Electrodeionization of Cr(VI) containing solution. Part II. Chromium transport through inorganic ion-exchanger and composite ceramic membrane / Dzyazko Yu. S., Vasilyuk S. L., Rozhdestvenskaya L. M. [et al] // Chem. Eng. Comm.. – 2009. – V. 196, N 1-2. – P. 22-38.
112. Palmieri N. Environmental impacts of a dairy cheese chain including whey feeding: An Italian case study /Palmieri N., Forleo M.B., Salime E. // J. Cleaner Product. – 2017. – V.140, N 1. – P. 881-889.
113. Spreer, E. Milk and Dairy Product Technology / Edgar Spreer. – New York : Marcel Dekker, 1995. – 483 p.
114. Ozonation of nanofiltration permeate of whey before processing by reverse osmosis / Zmievskaia Y. G., Zaharov V.V., Rudenko O. S. [et al] // Acta periodica Technologica. – 2017. – V. 48. – P. 315-323.
115. Pilot-scale purification of α -lactalbumin from enriched whey protein concentrate by anion-exchange chromatography and ultrafiltration / Geng X. L. , Tolkach A., Otte J., Ipsen R. // Dairy Science & Technology. – 2015. – V. 95, N 3. – P. 353–368.
116. Separation of lactoperoxidase from bovine whey milk by cation exchange composite cryogel embedded macroporous cellulose beads / Pan M., Shen S., Chen L. et al. // Separ. Purif. Technol. – 2015. – V. 147. – P. 132-138.
117. Studies on the application of temperature-responsive ion exchange polymers with whey proteins / Maharjan P., Campi E. M., De Silva K. [et al] // J. Chromatography A. – 2016. – V. 143, N 8. – P. 113-122.
118. Britten M. Acid-induced gelation of whey protein polymers: effects of pH and calcium concentration during polymerization / M. Britten, H. J./ Giroux / Food Hydrocolloids. – 2001. – V. 15, N 4-6. – P. 609-617.

119. The standard contact porosimetry / Volfkovich Yu. M., Bagotzky V. S., Sosenkin V. E., Blinov I.A. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect.* – 2001. – V. 187-188. – P. 349–365.
120. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report) / Rouquerol J., Baron G., Denoyel R. [et al] // *Pure Appl. Chem.* – 2012. – V. 84, N 1. – P. 107–136.
121. Применение метода эталонной порометрии для изучения влагосодержания в ионитах различных типов / Шелковникова Л. А., Вольфкович Ю. М., Сосенкин В. Е., Ферапонтов Н. Б. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2001. – Т 1. № 2. – С. 286-288.
122. Beaucage G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering / G. Beaucage // *J. Appl. Cryst.* – 1995. – V. 28, N 6. – P. 717–728.
123. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Казуо Накамото : пер. с англ. Л. В. Христенко, ред. Ю. А. Пентин. – М.: Мир, 1966. – С. 114–187.
124. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: перевод с фран. Ю.Ю. Лурье / Гастон Шарло. Часть 2.: М.: Химия. – 1969. – 976 с.
125. Dzyazko Yu.S. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd²⁺ Ions from Diluted Solutions / Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M. [et al] // *Separ. Sci. Technol.* – 2013. – V. 48, N 14. – P. 2140-2149.
126. Myerson A.S. Handbook of Industrial Crystallization / Allan S.– Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002. – 329 p.
127. Сваровская Н.А. Электрохимия растворов электролитов. Часть I. Электропроводность: Учебное пособие / Сваровская Н.А., Колесников И.М., Винокуров В.А.– М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. – 66 с.

128. Solubility of zirconium(IV) hydrous oxides / Kobayashi_T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H. / J. Nuclear Sc. Tech.. – 2007. – V. 44, N 1. – P. 90–94.
129. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions / Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu. [et al] // Materials Today: Proceedings. – 2019. – V.6, N 2. – P. 260-269.
130. К вопросу о строении и дегидратации ксерогелей гидратированных диоксидов циркония и гафния / Кострикин А.В., Спиридонов Ф.М., Комиссарова Л.Н. [и др.] // Журн. неорг. химии. – 2010. – Т.55, №6. – С.929-939.
131. Коломиец Е. А. Адсорбция мышьяка гибридными анионитами на основе оксигидрата титана / Коломиец 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.
132. Brenner H. Adsorption Calculations and Modelling/ Brenner Howard. – Boston, London, Oxford, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington : Butterworth-Heinemann, 2013. – 288 p.
133. Коломиец 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) / Коломиец Е. А., Мальцева Т. В., Беляков В. Н., Пальчик А. В., Стефаняк Н. В. // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 10. – С. 81-84.
134. Мальцева Т. В. Гибридные адсорбенты на основе гидратированных оксидов Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV) и Fe(III) для удаления мышьяка / Мальцева Т. В., Коломиец Е. А., Василюк С. Л.// Химия и технология воды. – 2017. – Т.39, № 4. – С. 386-396.
135. Сорбция анионов мышьяка (V) композиционными органо-неорганическими материалами на основе анионита Dowex SBR-P, содержащими оксиды циркония (IV) и железа (III) / Коломиец Е. А.,

- Беляков В. Н., Пальчик А. В., Андрусина И. М. // Укр. Хим. Журн. – 2015. – Т. 81, № 9. – С. 25-29.
136. Кинетика обмена ионов с различной подвижностью на амфотерном неорганическом ионите / Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Василюк С.Л., Беляков В.Н. // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 3. – С. 559-568.
137. Lagergren S. About the theory of so called adsorption of soluble substances / S. Lagergren/ Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. – 1898. –V. 24. – P. 1–39.
138. Ho Y.S. Pseudo-second order model for sorption processes / Y.S. Ho, G. McKay// Process Biochem. – 1999. – V. 34. – P. 451–465.
139. Рябухин А.Г. Гидратация ионов гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- / А.Г. Рябухин // Физическая химия и технология неорганических материалов. Известия Челябинского научного центра. – 2002. – N 4 (17). – С. 11-19.
140. Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite / Ansanay-Alex S., Lomenech C., Hurel C., Marmier N. // Int. J. Nanotechnol. – 2012. –V. 9, – P. 3–7.
141. Adsorption of arsenic, chromium, lead, cadmium by adsorbents on the basis of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Al(III), Fe(III) oxides / Kolomiyets 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.
142. Вольфкович Ю. М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства / Ю. М. Вольфкович // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, № 5. – С. 665–672.
143. Spoor P. B. Electrodeionization 1: The migration of nickel ions in a rigid, microporous cation-exchange resin / P. B. Spoor, W. R. ter Veen, L. J. J. Janssen // J. Appl. Electrochem. – 2001. – V. 31, N 5. – P. 523–530.

144. Коломієць Є. О. Органо-неорганічні іоніти 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.
145. Saitua H. Experimental investigation on arsenic removal with a nanofiltration pilot plant from naturally contaminated groundwater / . Saitua H., Gil R., Padilla A. P. // Desalination. – 2011. – V. 274. PP. 1–6.
146. Cumbal L. Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron(III) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect / L. Cumbal, A.K. Sengupta// Environ. Sci. Technol. – 2005. – V. 39, N 17.– P. 6508-6515.

РОЗЧИННІСТЬ ГІДРАТОВАНИХ ОКСИДІВ. СТАН ІОНІВ БАГАТОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ У РОЗЧИНАХ

Склад гідратованих оксидів багатовагентних металів є невизначеним. Первинні частинки являють собою ядро, склад якого наближений до дегідратованого оксиду. На поверхні частинок локалізовані групи –ОН, за рахунок яких здійснюється іонний обмін. Крім того, на поверхні розташовані молекули води, асоційовані з функціональними групами. Тому для оцінки молярного об'єму (величини, яка входить до рівняння Оствальда-Фрейдліха, табл. 1), використовували дані молекулярної маси та істинної густини для дегідратованих оксидів. Наведено також дані і для деяких гідроксидів, склад яких є точно визначеним. Для Fe(III), Zr(IV), Ti(IV) та Sn(IV) величини молярного об'єму оксидів є досить близькими. Це ж стосується і гідроксидів Fe(III), Zr(IV) та Ti(IV) відомого складу.

Таблиця 1 – Молярний об'єм оксидних та гідроксидних сполук

Метал	Сполука	V_m , см ³ моль ⁻¹
Zr	ZrO ₂	21.6
	H ₄ ZrO ₄	49.0
	H ₂ ZrO ₃	43.4
Ti	TiO ₂	18.9-19.7
	H ₄ TiO ₄	44.6
	H ₂ TiO ₃	–

Таблиця 1 – Продовження

Метал	Сполука	V_m , см ³ моль ⁻¹
Fe	Fe ₂ O ₃	30.5
	Fe(OH) ₃	27.4-31.4
Sn	SnO ₂	21.7
	H ₄ SnO ₄	–

Розчинність гідроксидних сполук багатовалентних металів (табл. 2) зменшується у послідовності: Fe(III) > Ti(IV) > Sn(IV) > Zr(IV) за схемою:



для Fe(III) та Sn(IV). У випадку Ti(IV) та Zr(IV) іони Ti⁴⁺ та Zr⁴⁺ у розчині практично відсутні. Тому добуток розчинності оцінено теоретично для реакції:



Таблиця 2 – Розчинність гідроксидних сполук багатовалентних металів

Метал	Сполука	Реакція	<i>pDP</i>
Zr	H ₄ ZrO ₄	Zr(OH) ₄ ↔ ZrO ₂ + 2H ₂ O	62 [1]
Ti	H ₄ TiO ₄	Ti(OH) ₄ ↔ Ti(OH) ₃ ⁺ + OH ⁻	9.3 [2]
	H ₄ TiO ₄	Ti(OH) ₄ ↔ TiO ₂ + 2H ₂ O	50 [3]
Fe	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃ ↔ Fe ³⁺ + 3OH ⁻	39.5 [4]
Sn	H ₄ SnO ₄	Sn(OH) ₄ ↔ Sn ⁴⁺ + 4OH ⁻	57.3 [4]

Для іонів бивалентних металів є характерною наявність великого розмаїття розчинних гідросокомплексів у водних розчинах. Далі наведено розподіл іонних форм в залежності від рН середовища. Для спрощення полімеризація іонів не враховувалася.

На рис. 1 представлено розподіл іонних форм Sn у сильнокислому середовищі в залежності від температури, отриманий за гідротермальних умов при контакті кассітериту з розчином HCl [6]. Внаслідок гідролізу саме таке середовище реалізується при розчиненні солі SnCl₄ у воді. При кімнатній температурі у розчині домінують нейтральні гідросокомплекси. Вміст катіонної форми є значно меншим, а аніонної становить ≈5-10%. Проте у 1 М розчині SnCl₄, який використовувався для імпрегнування аніонообмінної смоли, вміст аніонної форми є дуже високим (до 0.1 М). Ці комплекси можуть сорбуватися за аніонообмінним механізмом.

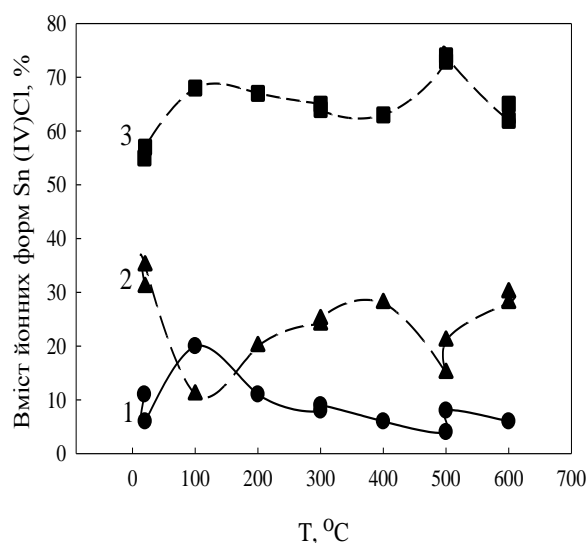


Рисунок 1 – Вміст іонних форм Sn(IV) у водному 1,63 М розчині HCl при різних температурах у гідротермальних умовах [6]: 1 – [SnCl₅(H₂O)₃]⁻,

2 – [SnCl₃(H₂O)₃]⁺, 3 – [SnCl₄(H₂O)₂]⁰,

На рис. 2 представлено розподіл іонних форм Ti(IV) при різних значеннях рН розчину [7]. Варто зазначити, що в нейтральному та лужному середовищах переважає нейтральна форма Ti(OH)₄. В області рН від 0 до 3

(розчин, який використовувався для імпрегнування, мав сильноокислу реакцію) домінує трьохзарядний катіон $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$, його вміст максимальний при рН 0. Ближче до нейтральної області вміст $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ зменшується, водночас збільшується вміст двохзарядної форми $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$. Максимальна концентрація $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ припадає на рН 2, при збільшенні рН його вміст у розчині зменшується. Монозарядний катіон $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ присутній в області рН від 1 до 3,5, його найбільший вміст досягається при рН $\sim 2,3$.

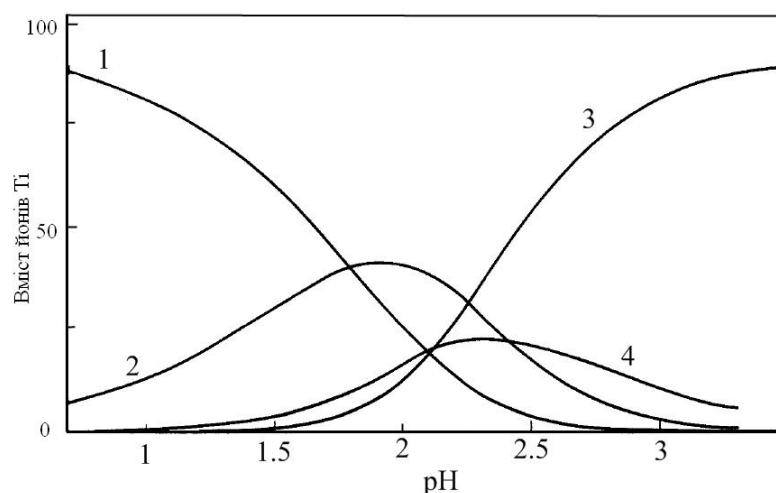


Рисунок 2 – Розподіл концентрації іонних форм $\text{Ti}(\text{IV})$ в залежності від рН:

1 – $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$, 2 – $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, 3 – $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 4 – $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ [7].

На рис. 3 зображено розподіл іонних форм Zr [8]. В області рН від 0 до 2,3 концентрація $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$ поступово зменшується. Чотирьохзарядний катіон Zr^{4+} навіть при рН 0 існує у дуже малих кількостях (10% і менше), при рН більше 1 він не виявляється взагалі. Двохзарядний катіон $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ існує в області рН від 0 до 4 з максимумом при рН 1. При рН від 2,5 до 4 найбільшим є вміст монозарядного катіону $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$, він детектується в області рН від 0 до 5,5. У нейтральній області переважає форма $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

У випадку $\text{Fe}(\text{III})$ у сильно- та слабкоокислій областях переважають катіонні форми (рис. 4) [9]. Існування аніонної форми зафіксовано лише у лужному середовищі.

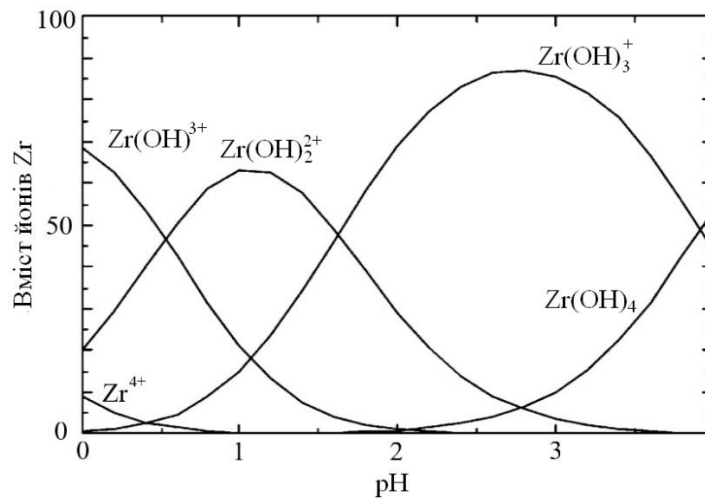


Рисунок 3 – Розподіл концентрації частинок $Zr(OH)_4$ залежно від pH [8].

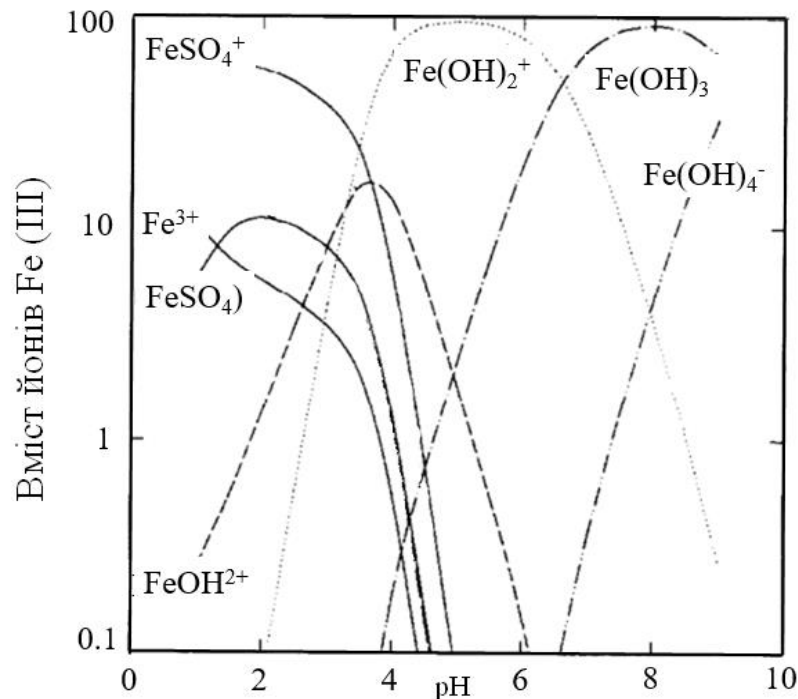


Рисунок 4 – Розподіл концентрації іонних форм $FeSO_4$ у водному розчині [9].

Гідроксиди багатовалентних металів характеризуються дуже низькою розчинністю. Більш того, у ненасиченому (одержаному при витримуванні цирконійвмісного мінералу у розчиннику) та у пересиченому (отриманому при витримуванні свіжоосадженого гідроксиду) вміст металу суттєво різняться. Розглянемо цю різницю на прикладі Zr [1]. Для пересиченого розчину спостерігається тенденція до плавного зниження концентрації Zr в області pH від 2 до 6 (рис. 5). У випадку ненасиченого розчину зниження

вмісту цього металу носить більш різкий характер, особливо в області рН від 0 до 2. Для всіх гідроксидів зазначених вище металів вміст іонів останніх у пересиченому розчині (саме цей параметр є важливим для рівняння Оствальда-Фрейдліха) у лужному середовищі (яке реалізується при осадженні гідратованих оксидів) становить приблизно однакову величину порядку 10^{-8} - 10^{-7} моль дм⁻³.

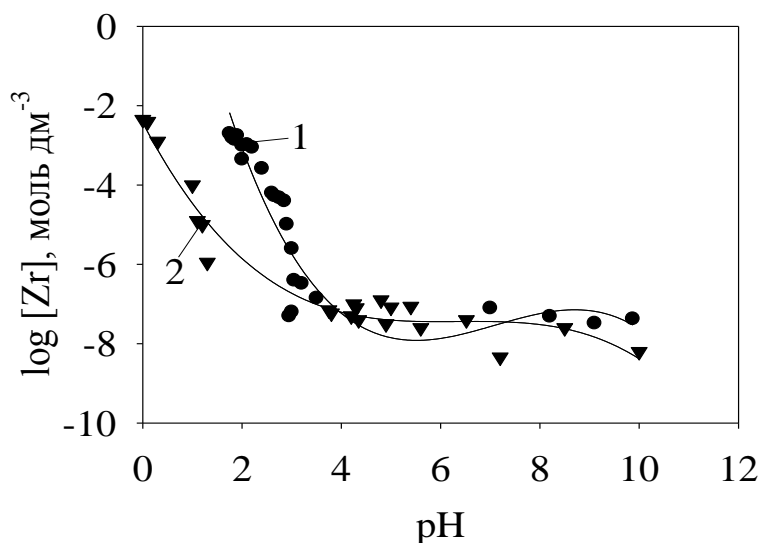


Рисунок 5 – Залежність концентрації цирконійвмісних іонів від рН у пересиченому (1) та ненасиченому (2) розчинах [1].

1. Solubility of zirconium(IV) hydrous oxides / Kobayashi T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H. // J. Nuclear Sc. Tech.. – 2007. – V. 44, N 1, – P. 90–94.
2. Liberti A. Mononuclear hydrolysis of titanium (IV) from partition equilibria/ Liberti A., Chiantella V., Corigliano F. // J. Inorg. Nuclear Chem.. – 1963. – V. 25, N 4. – P 415 - 427.
3. Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation / Zhang W.H., Guo X.D., He J., Qian Z.Y. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – V. 28. – P. 1623–1629.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии/ Юрий Юрьевич Лурье.– М.: Химия, 1971. – 453 с.

5. Barsukov V. L. Solubility of cassiterite in water and aqueous NaOH at 25°C / V. L. Barsukov, A. P. Klintsova // *Geokhimiya*. – 1970. – V.10. – P. 1268 –1272.
6. Schmidt Ch. Formation of hydrothermal tin deposits: Raman spectroscopic evidence for an important role of aqueous Sn(IV) species / Ch. Schmidt // *Geochim. Cosmochim. Acta* – 2018. – V.220. – P. 499-511.
7. Liberty A. Mononuclear hydrolysis of titanium (IV) from partition equilibria / A. Liberty, V. Chiantella, F. Corigliano // *J. Inorg. Nucl. Chem.*. – 1963. – V. 25. – P. 415 -
8. Studies on the hydrolytic behavior of zirconium(IV)/ Ekberg C., Kallvenius G., Albinsson Y., Brown P.I. // *J. Solution Chem.* – 2004. – V. 33. – P. 47-79.
9. Millero F.J. The speciation of Fe(H) and Fe(II) in natural waters / F.J. Millero, W. Yao, J. Aicher // *Marine Chem.* – 1995. – V. 50. – P. 21-39.

СТАН ІОНІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ As(V) ТА Cr(VI), У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Присутність тих чи інших іонних форм арсенатів дуже залежить від кислотності розчину: у кислому середовищі домінує H_3AsO_4 , у слабкокислому, нейтральному та слабколужному – іони H_2AsO_4^- , 3 – HAsO_4^{2-} , а у сильнолужному – іони AsO_4^{3-} (рис. 1) [1].

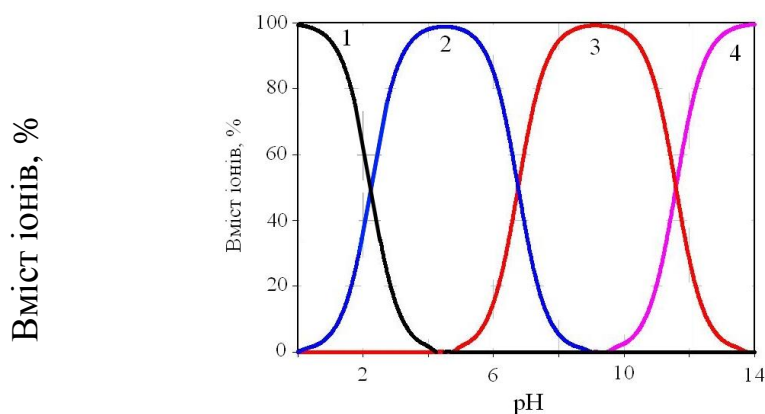


Рисунок Б.2 – Форми існування арсенатів залежно від pH середовища: 1 – H_3AsO_4 , 2 – H_2AsO_4^- , 3 – HAsO_4^{2-} , 4 – AsO_4^{3-} [1].

Іонні форми Cr(VI)-вмісних аніонів також дуже залежать від складу розчину (рис. 2). Ключовими факторами є концентрація сполуки, яка містить метал, та кислотність розчину.

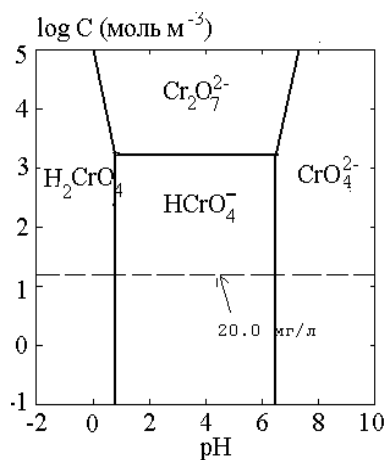


Рисунок 2 – Діаграма стану іонних форм Cr(VI) у водних розчинах [2].

1. Holl W.H. Mechanisms of Arsenic Removal From Water / W.H. Holl // Environ. Geochem. Health. – 2010. – V.32, N 4. – P. 287-290.
2. Sengupta A. K. Chromate Ion Exchange, Ion Exchange Technology / Arup K. Sengupta. – Lancaster, UK: Technomic Publishing Co. Inc, 1995. – 385 p.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Коломиец 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) / **Коломиец 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. **Коломиец Е. А.** Сорбция анионов мышьяка (V) композиционными органо-неорганическими материалами на основе анионита Dowex SBR-P, содержащими оксиды циркония (IV) и железа (III) / **Коломиец 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. **Коломиец Е. А.** Адсорбция мышьяка гибридными анионитами на основе оксигидрата титана / **Коломиец 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., **Коломиец 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. **Kolomiyets 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 /

Kolomyets 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 іоніти 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. – *усна доповідь.*
9. **Kolomyets Ye.** Comparative assessment of filter media for arsenic removal from drinking water: Commercially available and perspective hybrid sorbents / **Kolomyets Ye.**, Maletskyi Z., Mitchenko T., Shevchuk H., Stender P. // 11th World Filtration Congress, 16-20 April 2012: proceeding. – Graz, Austria, 2012. – P. 1-9. – *стендова доповідь.*
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. – *усна доповідь*.

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. – *усна доповідь*.
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. – *стендова доповідь*.
13. **Kolomiets E. A.** Ionic conductivity of granulated organic-inorganic ion-exchangers // **Kolomiets 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. – *стендова доповідь*.
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. – *стендова доповідь*.
15. **Kolomiets 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. – *усна доповідь.*

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. – *стендова доповідь.*
17. Дзязько Ю. С. Попередження забруднень джерел водопостачання відходами харчової промисловості: полімер-неорганічні 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. – *стендова доповідь.*