

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

РУДЕНКО ОЛЕКСАНДРА СТАНІСЛАВІВНА

УДК 544.726+546.87+546.831.4+66.087.97

**ЗАРЯДСЕЛЕКТИВНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МЕМБРАНИ НА ОСНОВІ
ГІДРАТОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ТА ОКСИНІТРАТУ
ВІСМУТУ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ
 HCrO_4^- і F^- З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

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

Науковий керівник: Член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Беляков Володимир Миколайович,
Інститут загальної та неорганічної
хімії імені В.І. Вернадського НАН України

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Романова Ірина Вікторівна,
Інститут сорбції та проблем
ендоекології НАН України,
завідувачка відділу сорбції та
тонкого неорганічного синтезу

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

Захист відбудеться «24» вересня 2021 р. о 10.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03680, Київ-142, пр. Палладіна, 32/34 (конференц-зала).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03680, Київ-142, пр. Палладіна, 32/34 та на сайті Інституту <http://www.ionc.kiev.ua/>.

Автореферат розісланий «06» серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради, к.х.н.



Г.Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Virішення екологічних проблем пов'язано з видаленням токсичних компонентів із промислових стоків та джерел водопостачання. Наразі для вирішення таких проблем здебільшого використовують мембранні технології розділення, зокрема електродіаліз. Серед мембранних матеріалів, найбільш розповсюдженими є полімерні, яким притаманний ряд недоліків: руйнування у сильно нерівноважних умовах та в агресивних середовищах, наприклад, при регенерації мембран. На відміну від полімерних, неорганічні мембрани характеризуються хімічною стійкістю та механічною міцністю, що є важливим при їх експлуатації за жорстких умов. До недоліків таких мембран слід віднести низьку розділову здатність. Раніше в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України було розроблено спосіб об'ємного модифікування керамічних мембран неорганічним іонітом – гідратованим діоксидом цирконію. Встановлено, що композиційні мембрани набувають зарядової селективності і можуть бути застосовані для електродіалізного розділення. Проте розділові характеристики одержаних матеріалів не завжди відповідають необхідним вимогам: вони не є селективними до певних іонів, окрім того, вони набувають катіоно-, аніонообмінних, або біполярних властивостей в залежності від кислотності розчину. Відомі неорганічні іонселективні мембрани не є хімічно стійкими та механічно міцними, тому вони не можуть бути застосовані в електродіалізних апаратах – їх використовують лише для вирішення аналітичних задач. Таким чином, актуальною є задача створення іонселективних матеріалів із вказаними властивостями для електродіалізу, який може бути використаний для переробки промислових стоків та водопідготовки. Важливою є задача вилучення токсичних хромвмісних сполук із розчинів техногенного походження: незважаючи на законодавчі обмеження, їх використовують для виробництва корозійно стійких та механічно міцних покриттів металевих виробів непобутового призначення. У деяких регіонах джерела питної води містять підвищену кількість фторидів – у цьому випадку водопідготовка має включати дефторування при збереженні природного мінерального складу води. Для вирішення таких локальних практичних задач, направлених на очищення невеликих об'ємів розчинів, вельми перспективним є електродіалізне розділення зі застосуванням іонселективних мембран, до переваги якого у порівнянні зі зворотним осмосом слід віднести меншу чутливість мембран до забруднень нерозчинними неорганічними сполуками.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в рамках відомчих тематик Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України «Створення ефективних наноструктурованих гібридних сорбційних і мембранних матеріалів з покращеними функціональними властивостями на основі органічних полімерів та оксидів багатовалентних металів (Ti, Zr, Mn, Fe)» (№ державної реєстрації 0110U000615, 2010-1013 pp.), «Структурна самоорганізація сполук металів IV групи в пористій матриці та її вплив на фізико-хімічні властивості

гібридних речовин» (№ державної реєстрації 0114U000399, 2014-2017 рр.), «Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження» (№ державної реєстрації 018U003903, 2018-2021 рр.), а також конкурсних тематик «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.), «Електроємбранні процеси за участю неорганічних та органо-неорганічних йонообмінних матеріалів для вилучення токсичних йонів важких металів з розчинів природного та техногенного походження» (№ державної реєстрації 0110U00534, 2010-2015 рр., програма НАН України з проблем сталого розвитку, раціонального природокористування та збереження навколишнього середовища).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення впливу двокомпонентного модифікатора, який включає йонообмінну та селективну складові, на морфологічні особливості та розділові властивості неорганічних композиційних мембран.

Задачі роботи включали:

- розроблення методу отримання неорганічних композитів, які включають складові з йонообмінними властивостями: високоселективну – оксинітрат вісмуту та сполучну – гідратований діоксид цирконію;
- виявлення закономірностей сорбції аніонів F^- та $HCrO_4^-$ на композитах, встановлення складу сорбенту, який характеризується комплексом властивостей: селективністю, значною швидкістю сорбції та механічною міцністю гранул;
- вироблення способу модифікування мембран неорганічним композитом, що передбачає його введення безпосередньо до пор керамічної матриці;
- виявлення складу модифікатора, який забезпечує оптимальне поєднання властивостей мембран, таких як мікропористість та густина поверхневого заряду, дослідження впливу інкопорованого композиту на зарядову селективність композиційних мембран;
- тестування мембран шляхом електродіалізу модельного розчину, який містить іони F^- та Cl^- ;
- дослідження закономірностей електродіалізу розчину, що моделює електроліт хромування;
- проведення порівняльного аналізу функціональних властивостей керамічної матриці та мембран, модифікованих тільки сполучною складовою, а також композитом.

Об'єкти дослідження: склад, пориста структура та зарядселективні властивості неорганічних композиційних матеріалів, закономірності електродіалізного вилучення аніонів F^- та $HCrO_4^-$ з водних розчинів.

Предмети дослідження: гідратований діоксид цирконію, оксинітрат вісмуту, композити та керамічні мембрани, які включають ці складові.

Методи дослідження: для вивчення складу сорбентів застосовано методи рентген-флуоресцентного та рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та ІЧ-спектроскопії. Для вивчення морфології сорбентів та мембран використано методи низькотемпературної адсорбції азоту, еталонної контактної порометрії, трансмісійної та скануючої мікроскопії. Для дослідження електропровідності мембран використовували метод імпедансної спектроскопії. Метод потенціометричного титрування застосовано для досліджень сорбційних властивостей сорбентів та мембран. Склад розчинів визначали методами атомно-абсорбційної спектроскопії та полум'яно-фотометричного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів:

- розроблено метод синтезу композиційних сорбентів шляхом армування наночастинок селективної складової (оксинітрату вісмуту) частинками іонообмінної сполучної – гідратованого діоксиду цирконію. Перевага цього методу перед відомими – можливість сполучення компонентів, умови утворення одного з яких обумовлюють розклад або необоротне погіршення функціональних властивостей іншого;
- встановлено вплив оксинітрату вісмуту на селективні властивості неорганічних композитів: сорбційна ємність за аніонами HCrO_4^- та F^- не залежить від складу розчину, особливо від його кислотності. Це спричинено формуванням фаз $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ та $\text{Bi}_6\text{O}_5\text{F}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Знайдено область оптимального складу композиту, для якого є притаманним комплекс властивостей: селективність, висока швидкість сорбції та механічна міцність гранул;
- вперше розроблено метод об'ємного модифікування керамічних мембран композитами, який полягає в армуванні сполучною складовою частинок селективної складової у макропорах матриці. Сприятливим фактором інкорпорування композиту є співрозмірність вісмут- та цирконійвмісних наночастинок. Для багаторазово модифікованих мембран встановлено збільшення співвідношення сполучної та селективної складових;
- доведено, що наслідком інкорпорування композиту до матриці є розвиток вторинної мікропористості та збільшення іонообмінної ємності. Встановлено вміст модифікатору, який обумовлює найбільшу густину заряду. Мікропористість і великий поверхневий заряд обумовлюють селективність мембран саме до аніонів у широкому діапазоні рН та концентрацій розчину. Показано, що потенціометричні числа переносу протиіонів досягають 0.95: це значення перевищує аналогічний параметр для комерційних полімерних гетерогенних аніонообмінних мембран;
- на прикладі електродіалізу комбінованого розчину, який містить іони F^- та надлишок аніонів Cl^- , показано, що мембрани, модифіковані композитом, виявляють селективність саме до іонів F^- . Це відрізняє їх від немодифікованої керамічної матриці та мембрани, яка містить тільки гідратований діоксид цирконію. Встановлено, що найбільший ступень вилучення іонів F^- досягається при

перевищенні граничного струму – за сильно нерівноважних умов, що забезпечує можливість їх видалення з низькоконцентрованих розчинів.

Практичне значення одержаних результатів полягає у тому, що метод синтезу може бути застосований й для отримання композиційних матеріалів – сорбентів та мембран, що містять складові, які селективні і до інших іонів. У випадку мембран можуть бути застосовані як неорганічні матриці, так і пористі полімери.

Слід особливо підкреслити, що керамічні композиційні мембрани, на відміну від відомих неорганічних аналогів, є аніонообмінними і селективними до аніонів HCrO_4^- та F^- . На відміну від відомих іонселективних мембран, отримані матеріали можуть бути застосовані для електродіалізного розділення. Виявлено, що при регенерації розчину електроліту хромування, мембрани, що містять саме композиційний модифікатор, демонструють вихід за струмом іонів HCrO_4^- до 97%. Знайдено, що вплив селективного модифікатору на питомий опір мембран є несуттєвим, оскільки при модифікуванні керамічної матриці зберігається її макропористість. Електроліт, який заповнює макропори, забезпечує електропровідність композиційних мембран, що зменшує енерговитрати електродіалізу. При довготривалому електродіалізному вилученні аніонів HCrO_4^- за участю композиційних мембран ступень вилучення цих іонів досягає 98%. У випадку вилучення аніонів F^- із хлоридвмісного розчину ступень їх вилучення становить 78 %. Результати роботи захищені патентом України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача полягає у зборі та аналізі літературних даних за темою дисертації, виборі способів вирішення поставлених наукових завдань, отриманні нових матеріалів, проведенні експериментальних досліджень, обробці та систематизації результатів, написанні статей та тез доповідей. Стратегія досліджень розроблялася науковим керівником членом-кореспондентом НАН України, д.х.н., проф. В. М. Беяковим. Постановка цілей та завдань дослідження, аналіз та узагальнення результатів, формулювання наукових положень та висновків, написання статей та тез доповідей проведені спільно з д.к.х., ст.н.с. Ю.С. Дзязько. Зразки синтезували спільно з к.х.н. О.В. Пальчиком та д.х.н., ст.н.с. Ю.С. Дзязько. Вивчення зразків методом електронної мікроскопії проводили спільно з к.б.н. М.М. Щербатюком (Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України). Дослідження із застосуванням ІЧ спектроскопії та термогравіметрії – за участю к.х.н., ст.н.с. О.Г. Дзязько (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка). Дослідження пористої структури композиційних матеріалів проводилися за участю М.М. Циби (Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України).

Апробація роботи. Результати роботи було представлено на наукових конференціях: «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 15-16 травня 2012 р.), «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 29-30 листопада 2012 р.), «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 15-17 травня 2013 р.), «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, 26-29 травня 2013 р.), «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (28-29 листопада 2013 р.), Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (Одеса 7-11 вересня

2014 р.), Українсько-польська наукова конференція «Мембранні і сорбційні процеси та технології» (Київ, 1-3 грудня 2014 р.), V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 9-11 квітня 2014 р.), «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали» (Київ, 2015 р.), III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies” (Київ, 2017 р.), Nanotechnology and nanomaterials NANO-2017 (Чернівці, 2017 р.), «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (Львів, 4–7 червня 2018 року), конференції молодих вчених Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 2017 р., 2019 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи особисто та разом зі співавторами опубліковано 6 статей: з них 5 – у вітчизняних фахових виданнях та 1 – у виданні, що індексується наукометричними базами даних SCOPUS, 18 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, 62 рисунків, 9 таблиць та додатків. Основний текст викладено на 126 сторінках. Загальний обсяг роботи становить 168 сторінок. Список цитованих джерел включає 153 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, зазначено методи досліджень, наведено інформацію про особистий внесок здобувача та апробацію результатів досліджень, публікації та структуру дисертації.

У **першому розділі** представлено огляд літературних джерел по темі дисертації. Наведено інформацію про екологічну проблему забруднення водних басейнів сполуками хрому та фтору та їх вплив на живі організми. Наведено загальні відомості про найбільш поширені методи вилучення з водних розчинів вказаних сполук. Проаналізовано існуючі електромембранні методи розділення та підкреслено переваги електродіалізу перед відомими способами розділення. Наведено основні переваги та недоліки комерційних мембран: керамічні характеризуються термічною та хімічною стійкістю, проте не виявляють селективності не тільки до тих або інших іонів, а й до катіонів та аніонів взагалі. Для полімерних іонообмінних мембран є притаманною зарядова селективність, проте вони акумулюють органічні речовини, які зазвичай присутні у розчинах техногенного та біогенного походження, та схильні до деструкції в агресивних середовищах – особливо це характерно для аніонообмінних матеріалів.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір об'єктів та предметів дослідження. Перелічено матеріали та обладнання, які використовувалися для досліджень, наведено методики синтезу композиційних сорбентів та модифікування керамічних мембран. В якості неорганічної матриці використовували кераміку складу Al_2O_3 (70 %), ZrO_2 (29

%), Y_2O_5 (1 %). Двокомпонентний модифікатор отримували на основі оксинітрату вісмуту та гідратованого діоксиду цирконію.

Так, гідратований діоксид цирконію (ГДЦ) виконує роль сполучної складової композитів: він може бути осаджений із стабільного золю нерозчинних полімеризованих гідроксисполук цирконію ($[Zr_4(OH)_{16}(H_2O)_8]$). Золь містить нанорозмірні частинки, які можуть бути інкорпоровані до пор керамічної матриці. Недолік ГДЦ – аніонообмінна спроможність переважно у кислому середовищі.

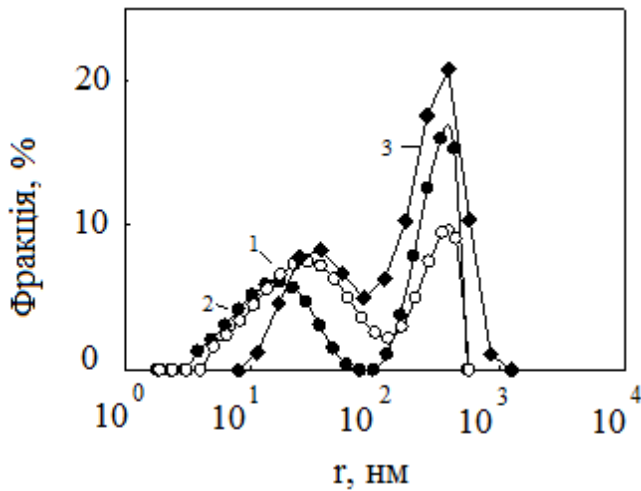


Рисунок 1 – Розподіл частинок за радіусом для золю ГДЦ (1), частинок суспензії ГДЦ-ОНВ після ультразвукової активації (2), ОНВ (3).

Для суспензії ОНВ знайдено більший розмір переважаючих частинок. Встановлено умови ультразвукової активації, які дозволяють отримати частинки ГДЦ та ОНВ співставних розмірів – на розподілі частинок, отриманому для суспензії ОНВ у золі ГДЦ, додаткові максимуми не простежуються. Співмірність частинок забезпечує проникнення обох компонентів до пор керамічної матриці, де відбувалося осадження композиту. Модифікування проводили багаторазово – в результаті були отримані мембрани з різним вмістом модифікатору. У розділі також наведено методики досліджень структури та функціональних властивостей іонітів та модифікованих мембран.

У **третьому розділі** наведено аналіз складу, структури та фізичних властивостей композитів, які включають аніонообмінну та селективну складові – ГДЦ та ОНВ відповідно. Двокомпонентні сорбенти та ГДЦ були отримані у вигляді гранул розміром 0.1-1 мм, форма яких була близької до сферичної, а ОНВ – у вигляді дрібнодисперсного порошку (розмір частинок – менше 80 мкм).

На підставі рентгенофазового дослідження встановлено, що сорбція іонів F^- на кристалічному ОНВ супроводжується утворенням додаткової фази $Bi_6O_5 F_2(OH)(NO_3)_5 \cdot 3H_2O$, що й зумовлює значну ємність цього сорбенту у широкому інтервалі рН розчину на відміну від аморфного ГДЦ (рис. 2). Слід зазначити, що сорбційна ємність ОНВ

Оксинітрат вісмуту (ОНВ) – селективна складова композитів, яка виявляє аніонообмінні властивості у широкому діапазоні рН розчину і є селективною до аніонів F^- . Проте при осадженні ОНВ утворює великі первісні частинки, які не здатні забезпечувати необхідну розділову здатність мембран. Тому для отримання композитів застосовано спеціальний прийом, який полягає в армуванні попередньо сформованої селективної складової іонообмінним компонентом.

У золі гідроксокомплексів цирконію переважали частинки радіусом 30 та 400 нм (рис. 1).

навіть перевищує максимальне аналогічне значення для ГДЦ, яке досягається при рН 2, незважаючи на значно нижчу питому поверхню (S) ОНВ ($15 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, переважають макропори розміром 100 нм) у порівнянні з ГДЦ ($196 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, переважають мезопори розміром 5 нм).

При сорбції аніонів HCrO_4^- (CrO_4^{2-}) формуються фази $\text{Bi}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та $\text{Bi}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$: завдяки цьому ємність ОНВ при рН 9 перевищує аналогічну величину для ГДЦ у 4 рази. Безсумнівно, аналогічного ефекту слід очікувати для ОНВ-вмісних сорбентів на основі ГДЦ.

Відсутність взаємодії між складовими композитів підтверджено даними ІЧ-спектроскопії: встановлено, що зсуви частот коливань, характерних для ГДЦ та ОНВ, не спостерігаються. Таким чином, складові композитів являють собою окремі фази (у цьому випадку застосування рентгенофазового аналізу недоцільно, оскільки ГДЦ притаманна аморфна структура). Інкorpоровані до ГДЦ частинки ОНВ, форма яких є близькою до глобулярної, простежуються на ТЕМ-зображенні (рис. 3). Вони здебільшого неагреговані і достатньо рівномірно розподілені у фазі ГДЦ. Розмір інкорпорованих частинок становить 16 нм. Це відрізняє їх від первинних частинок вихідного ОНВ (20-50 нм). Встановлено, що питома поверхня композитів є навіть більшою (до $240 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) у порівнянні з ГДЦ, що обумовлено меншим розміром частинок у суспензії, з якої відбувалося осадження, у порівнянні із золам (див. рис. 1).

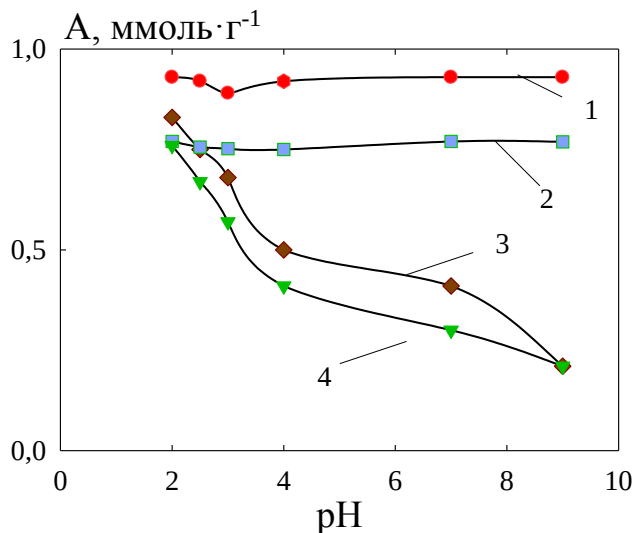


Рисунок 2 – Залежність сорбції аніонів HCrO_4^- (1, 3) і F^- (2, 4) від рН вихідних однокомпонентних розчинів. Сорбенти: ОНВ (1, 2), ГДЦ (2, 3).

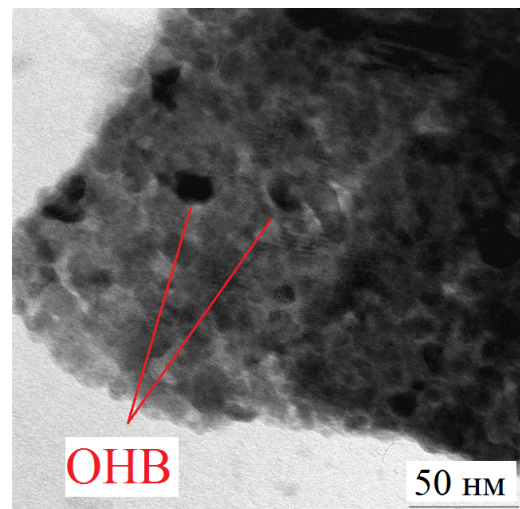


Рисунок 3 – ТЕМ-зображення композиту ГДЦ-ОНВ

Інкorpоровані частинки ОНВ впливають на сорбційну поведінку оксидної матриці. На прикладі сорбції іонів F^- із однокомпонентних розчинів показано, що навіть композит з мінімальним вмістом селективної складової (5 мас. %) демонструє

підвищену ємність у порівнянні з ГДЦ в нейтральній області, де аніообмінна здатність гідратованих оксидів є незначною (рис. 4).

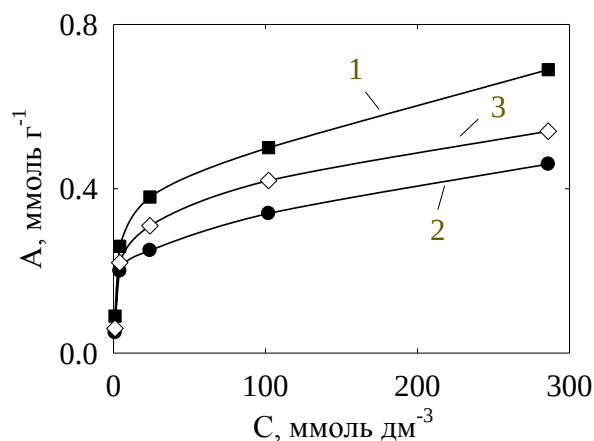


Рисунок 4 – Ізотерми сорбції аніонів F^- . Сорбенти: ОНВ (1), ГДЦ (2), композит, який містить 5 % ОНВ (3).

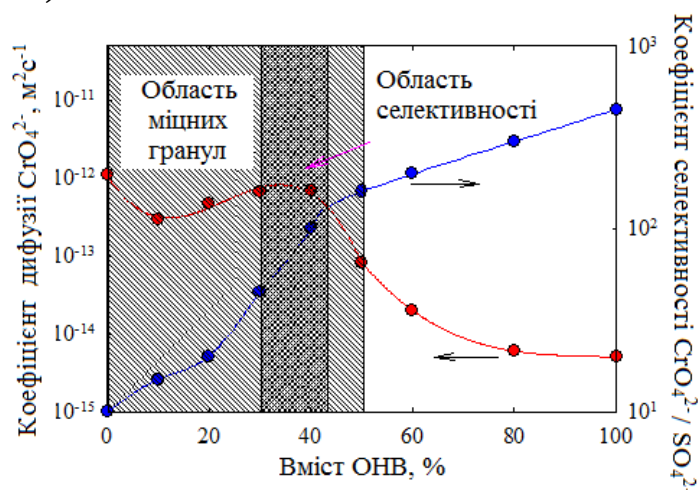
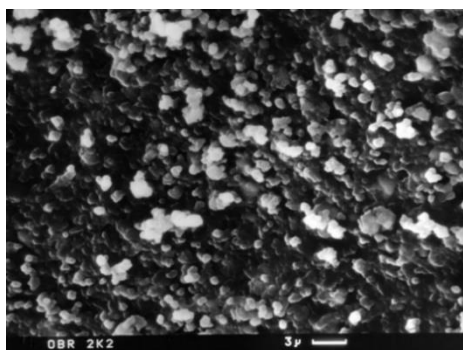


Рисунок 5 – Залежність коефіцієнту дифузії іонів CrO_4^{2-} (1) та коефіцієнту селективності CrO_4^{2-}/SO_4^{2-} від вмісту ОНВ у композиті.

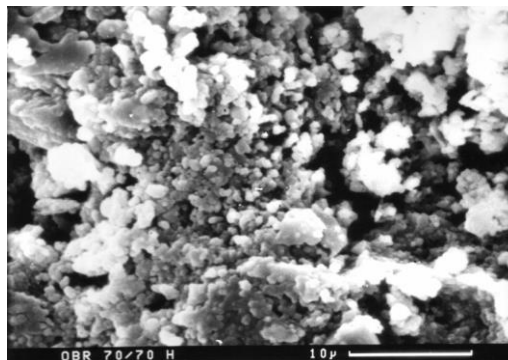
На прикладі сорбції аніонів CrO_4^{2-} показано, що ОНВ підвищує селективність оксидної матриці до цих токсичних компонентів – коефіцієнт селективності CrO_4^{2-}/SO_4^{2-} зростає на порядок при збільшенні вмісту ОНВ в композиті до 80%. Окрім того, коефіцієнт дифузії сорбованих іонів, який визначає швидкість сорбції практично не зменшується при вмісті селективної складової до 45 %. Знайдено, що оптимальний вміст ОНВ у композиті становить 30-45 мас. %. При цьому досягається значна селективність до хромвмісних аніонів з однієї сторони та механічна міцність утворених гранул – з іншої (рис 5). Композит із оптимальним співвідношенням селективної складової та сполучної було використано для модифікування керамічної матриці. Результати дослідження композиційних мембран розглянуто далі.

У четвертому розділі досліджено морфологічні особливості та функціональні властивості (зарядова селективність та електропровідність) мембран, які містять композит ГДЦ-ОНВ.

СЕМ-зображення свідчать про те, що модифікування кераміки призводить до зміни її морфології. На поперечному зрізі вихідної мембрани видно зерна розміром від 1 мкм, форма яких є близькою до сферичної (рис. 6). Помітними є також зростки зерен, які утворюються при формуванні кераміки за умов високого тиску при підвищеній температурі. Після модифікування структура поперечного зрізу стає більш неоднорідною: зерна кераміки вкриті шаром модифікатору.



а

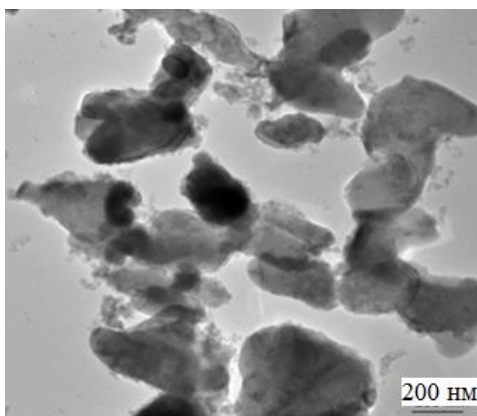


б

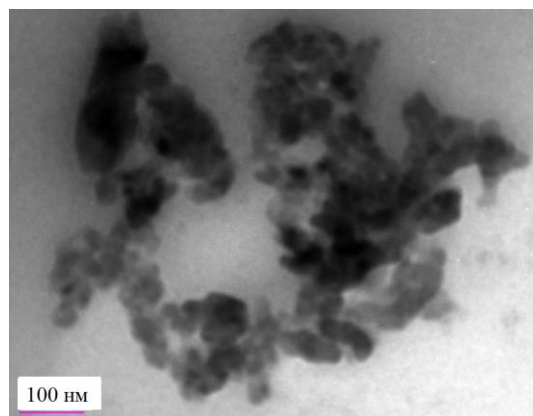
Рисунок 6 – СЕМ зображення керамічної матриці (а) та мембрани, модифікованої композитом ГДЦ-ОНВ (б).

На ТЕМ-зображеннях видно, що кераміка складається практично тільки із частинок мікронних розмірів (рис. 7). При осадженні композиту ГДЦ-ОНВ в порах мембрани, на поверхні її великих частинок утворюються дендритні агрегати модифікатору, які відтінені органічною кислотою.

Наявність модифікатору у порах кераміки підтверджується й даними еталонної контактної порометрії: цей метод дозволяє отримувати порограми у дуже широкому інтервалі радіусів пор (від 1 нм до 100 мкм). На диференціальній порограмі для кераміки простежується вузький інтенсивний пік, що відповідає порам радіусом 1.6 мкм (рис. 8). У випадку композиційної мембрани цей максимум стає менш інтенсивним та більш широким, що свідчить про заповнення макропор модифікатором. Проте заповнення не є повним – пориста структура композиційної мембрани включає макропори (переважають порожнини радіусом 1.25 мкм). Це важливо для електродіалізу, оскільки електроліт у порах забезпечує електропровідність мембран.



а



б

Рисунок 7 – ТЕМ зображення керамічної матриці (а) та модифікованої мембрани (б).

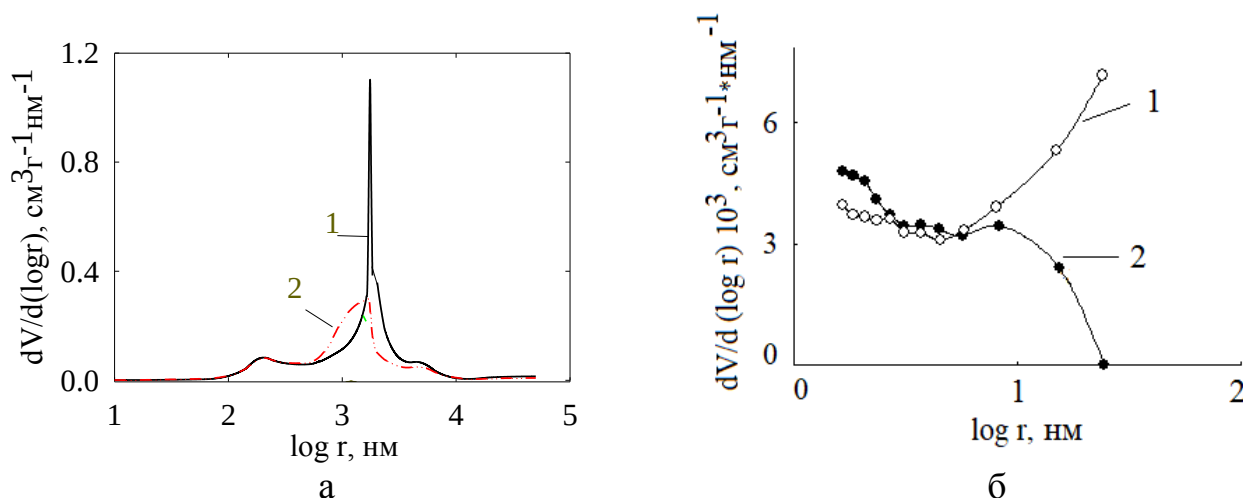


Рисунок 8 – Диференціальний розподіл пор за радіусами для керамічної матриці (1), мембрани, що містить композит ГДЦ-ОНВ (2). Дані отримані методами еталонної контактної порометрії (а) та адсорбції-десорбції азоту (б). Вміст модифікатору (мас. %): 0.6 (а) та 2.7 (б).

Встановлено також збільшення мікропористості композиційних мембран та зменшення об'єму мезопор. Так, об'єм мікропор становить (см г^{-1}): 3×10^{-4} для вихідної кераміки, 1.5×10^{-3} для мембрани, модифікованої ГДЦ, та 2.6×10^{-3} для мембрани, модифікованої композитом (ці дані отримано для мембран з найменшим вмістом модифікатору). Збільшення мікропористості та зменшення мезопористості підтверджено методом адсорбції-десорбції азоту для мембрани із найвищим вмістом композиційного модифікатору. Це є важливим для формування зарядової селективності мембран, особливо селективності до тих або інших іонів, адже саме мікропористість є необхідною умовою для забезпечення цих властивостей.

Другою умовою є велика густина поверхневого заряду (η), оскільки саме перекривання дифузійних складових внутрішньопорових подвійних електричних шарів (ПЕШ) забезпечує затримку тих або інших іонів у висококонцентрованих розчинах, з якими, принаймні, одна сторона мембрани знаходиться у контакті при перебігу електродіалізу. Як видно з табл. 1, у порівнянні із керамікою, модифікованою тільки ГДЦ, мембрани, що містять композит, характеризуються більшою густиною заряду. Ця величина залежить від вмісту ОНВ у композиті: найбільше значення η реалізується для чотириразово модифікованої мембрани. Для цієї ж мембрани притаманна найбільш розвинена поверхня. У подальшому в композиті зменшується масове співвідношення ОНВ:ГДЦ, частинки селективної складової екрануються частинками сполучної. Це може відбуватися за рахунок блокування композитом макропор кераміки (рис. 9): при багаторазовому модифікуванні мікропори композиту запобігають проникненню до мембрани частинок ОНВ, а проникнення найменших частинок нерозчинних гідроксокомплексів цирконію є можливим. При осадженні наночастинки ГДЦ екранують ОНВ, що призводить до зменшення густини поверхневого заряду мембран.

Таблиця 1 – Характеризація композиційних мембран

Модифі- катор	I	II	III	IV	V	VI	VII
ГДЦ	7	2.6	-	-	23	0.11	0.48
ГДЦ- ОНВ	2	0.6	0.36	1:0.67	16	0.08	0.50
	4	1.1	0.41	1:1.68	18	0.18	0.96
	6	2.3	0.51	1:3.57	17	0.13	0.73
	7	2.7	0.56	1:3.82	18	0.11	0.59

I – цикл модифікування; II – вміст модифікатору, %; III – вміст ОНВ, %; IV – масове співвідношення ОНВ-ГДЦ; V – S , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$; VI – A_{Cl} , $\text{ммоль} \text{г}^{-1}$; VII – η , $\text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}$.

Варто підкреслити, що вміст ОНВ у композиті-модифікаторі, який міститься у мембрані, що характеризується найбільшою густиною заряду, становить 37 %. Це відповідає області підвищеної селективності композиту та області механічної міцності (див. рис. 5). Варто очікувати, що мембрана, яка відповідає наведеному складу, виявлятиме підвищену селективність до HCrO_4^- (CrO_4^{2-}). Логічно передбачити й підвищену селективність мембрани до іонів F^- .

Передусім з потенціометричних вимірювань у 1,1-зарядних електролітах (сильному HCl та слабкому HF) оцінювали зарядову селективність мембран шляхом розрахунку чисел переносу протиіонів (Cl^- та F^-) із відомих формул¹:

$$\frac{d \left(E_i - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \right)}{d \ln a_2} = (z_+ - z_-) \frac{RT}{F} (1-t) \quad (1)$$

$$E_i = (2t-1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (2)$$

Формулу (1) застосовували за умов $a_1 = \text{const}$, $a_2 = 0.05-75$ ммоль дм^3 а формулу (2) – при $a_1 a_2 = \text{const}$ ($\text{const} = 2$), $a_1 = 0.1-100$ ммоль дм^3 . Визначення чисел переносу при варіюванні одного з розчинів у широких межах (за формулою (1)) є важливим з практичної точки зору, оскільки при електродіалізі співвідношення концентрацій іонів по обидві сторони мембрани постійно змінюється – близькість величини мембранного потенціалу до теоретичної свідчить про високу зарядову селективність мембрани у широких межах концентрацій.

¹ E_i – мембранний потенціал, z – заряд, R – універсальна газова стала, a – активність, t – число переносу, F – стала Фарадея, T – температура.

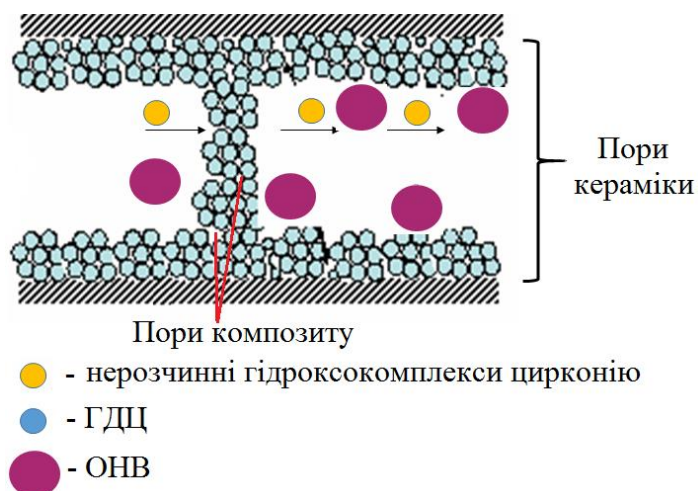


Рисунок 9 – Схематичне зображення блокування макропор керамічної матриці при багаторазовому модифікуванні.

У випадку мембрани, яка містить тільки ГДЦ, мембранний потенціал в області низьких концентрацій змінює знак, що свідчить про появу у неї катіонообмінної здатності. Іншими словами, за цих умов мембрана не виявляє зарядової селективності.

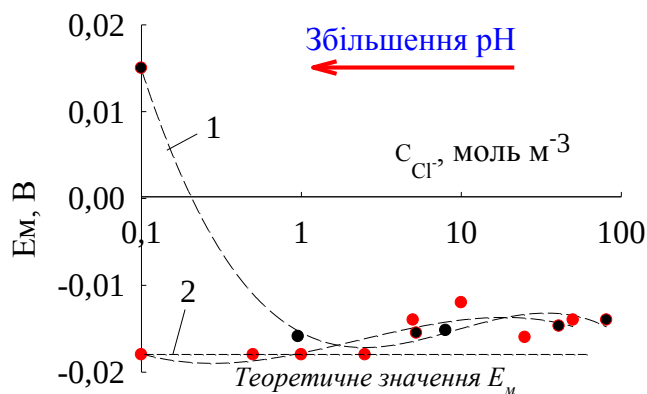


Рисунок 10 – Залежність мембранного потенціалу від вмісту HCl у більш концентрованому розчині: Співвідношення a_1/a_2 становило 2. Модифікатор мембран: ГДЦ, 2.6 % (1), та композиційної мембрани, що містить 0.41 % ОНВ (2).

Застосування формули (2) є доцільним для оцінки трансформації аніоно- та катіонообмінних властивостей амфотерних мембран. Знайдено, що мембрана, яка характеризується найбільшою густиною поверхневого заряду (вміст композиту становить 1.1 %), демонструє аніонообмінні властивості в широкому діапазоні концентрацій HCl (рис. 10) – величина мембранного потенціалу є близькою до значення, розрахованого за формулою (2). Для цієї ж мембрани знайдено найбільша величина чисел переносу іонів Cl^- у порівнянні з іншими композитами (рис. 11).

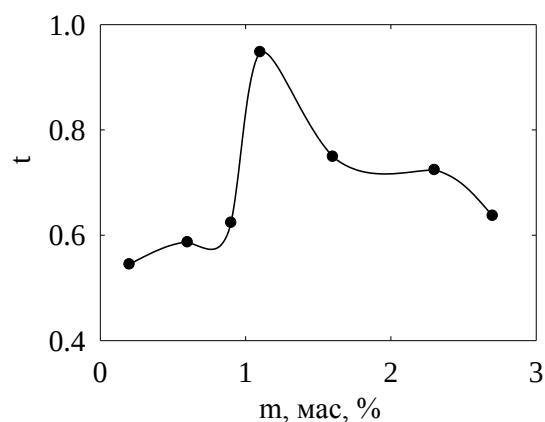


Рисунок 11 – Числа переносу залежно від вмісту композиційного модифікатора у мембранах.

У розчині слабкого електроліту мембрана із вмістом ОНВ 0.41 % також характеризується найбільшою зарядовою селективністю – у цьому випадку величина мембранного потенціалу є найбільш наближеною до теоретичної величини (рис. 12).

Для мембран з меншим та більшим вмістом ОНВ відхилення експериментальних значень від розрахованих є значно більшим. Таким чином, кількість ОНВ в модифікаторі, яка забезпечує найбільшу густину поверхневого заряду, можна вважати оптимальною. Саме для такої мембрани слід очікувати селективності до певних іонів при перебігу електродіалізу.

Для зменшення енерговитрат електрохімічно стимульованого розділення електропровідність мембран (κ_m), яка визначається концентрацією електроліту у порах та пористістю (ε), має досягати якомога більших значень. Введення модифікатору до пор не призводить до значного зниження електропровідності: для мембрани з найбільшим вмістом композиту зменшення величини κ_m становить лише 35 %, що обумовлено збереженням макропор у модифікованих мембранах (див. рис. 8). Більш того, електропровідність мембран не відповідає закону Арчі (рис. 13):

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = \varepsilon^{-a}, \quad (3)$$

де κ – електропровідність розчину, a – константа. Іншими словами, залежність $\kappa/\kappa_m - \varepsilon$ не є прямолінійною, що відрізняє модифіковані мембрани від електрохімічно інертних пористих матеріалів. Невідповідність вказаної залежності закону Арчі свідчить про внесок поверхневої провідності в електропровідність мембран, що є результатом наявності у їх порах іонів. Оскільки невідповідність виявляється у розчинах, концентрація яких передбачає товщину дифузних складових ПЕШ ≈ 1 нм, пори, які визначають розділову здатність мембран, відносяться до мікропор.

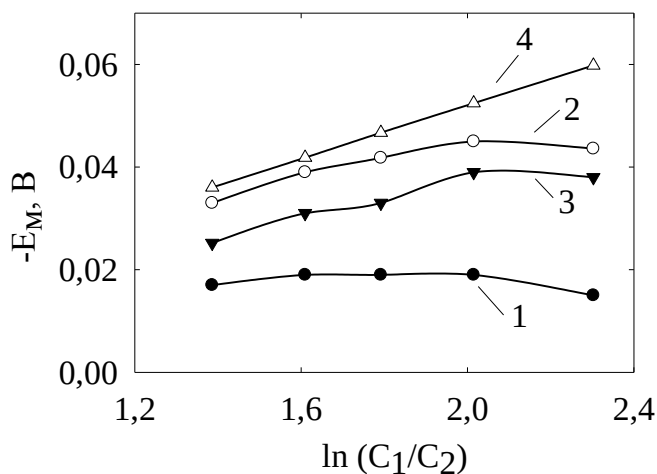


Рисунок 12 – Залежності мембранного потенціалу в розчині HF для мембран, які містять 0.36 (1), 0.41 (2), 0.51 (3) % модифікатору, та ідеально селективної мембрани (4)

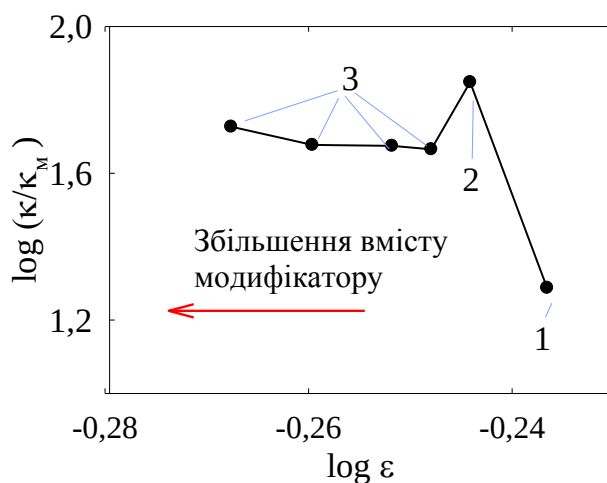


Рисунок 13 – Залежність коефіцієнту резистивності композиційних мембран від пористості ($C=0.1$ М). Мембрани: немодифікована керамічна (1), модифікована ГДЦ (2) та композитом (3).

Мікропори формуються внаслідок блокування макропор кераміки частинками композиту (див. рис. 9).

Отримані мембрани застосовано для електродіалізу фтор- та хромвмісних розчинів.

У п'ятому розділі розглянуто практичне застосування композиційних мембран для розділення комбінованих розчинів електродіалізним методом. Для оцінки вибірконості мембран, які містять ту або іншу кількість модифікатору, проводили електродіаліз двокомпонентного розчину, який містив NaF (0.01 M) та п'ятикратний надлишок NaCl. При використанні мембрани модифікованої композитом, можна досягти найбільшого розділення аніонів: найменші співвідношення концентрацій іонів F^- та Cl^- у діалізаті досягаються саме для мембрани з найвищою густиною заряду (рис. 14). Найбільше величина C_F/C_{Cl} досягається для вихідної керамічної мембрани. Мембрана, модифікована ГДЦ, займає проміжне положення. Варто зазначити, що немодифікована мембрана демонструє погіршення селективності у сильно нерівноважних умовах (при перевищенні густини граничного струму, i_{gr}), а композиційні – навіть деяке покращення. Найбільший вихід за струмом ($\approx 100\%$) знайдено для мембран із густиною заряду 0.5-0.96 Кл m^{-2} (див. табл. 1). Серед мембран, модифікованих композитом, найкращу здатність до розділення іонів F^- та Cl^- знайдено для мембрани із найбільшим співвідношенням ОНВ:ГДЦ.

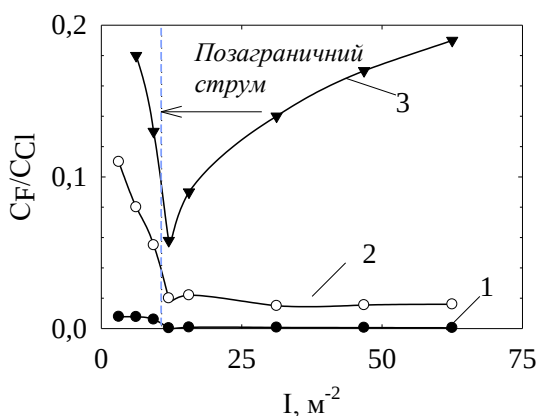


Рисунок 14 – Співвідношення концентрацій F^- і Cl^- на виході із відділення знесолення як функція густини струму. Мембрани: вихідна (1), модифікована ГДЦ (2) та композитом (3, вміст ОНВ– 0.41 %).

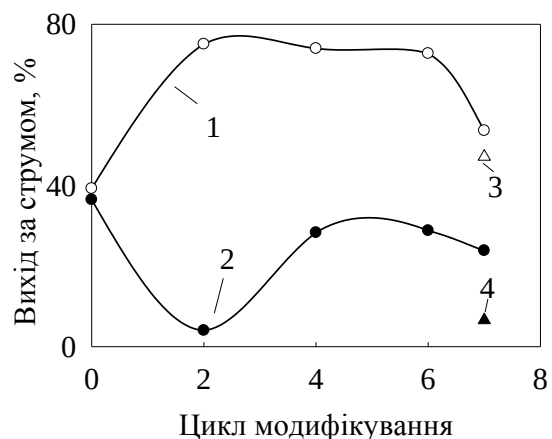


Рисунок 15 – Залежності виходу за струмом аніонів F^- (1, 3) і Cl^- (2, 4) від кількості циклів модифікування мембран ($i < i_{gr}$): Вихідна мембрана та мембрани, модифіковані композитом – 1, 2; мембрана, яка містить ГДЦ – 3, 4.

Дані щодо впливу густини заряду на розділову здатність мембран підтверджені і при електродіалізі розчину, який моделює промивні води гальванічних ванн. Такі води утворюються при першочерговому промиванні ванн, заповнених відпрацьованим електролітом хромування. Модельний розчин містив аніони $HCrO_4^-$ та $Cr_2O_7^{2-}$ (0.1 M), сульфатну кислоту, а також домішки катіонів Ni^{2+} та Cu^{2+} .

Досліджено вплив струму на перенос хромвмісних аніонів через мембрани (рис. 16). Залежності потоку іонів (N) від густини струму демонструють прямолінійні ділянки ($i < i_{zp}$), плато ($i = i_{zp}$) та подальший підйом, що відповідає надграничному струму. Для мембрани, модифікованої композитом, знайдено значно більший потік іонів, ніж для вихідної матриці та мембрани, модифікованої ГДЦ. Для мембрани з найбільшою густиною поверхневого заряду, що містить композит, вихід за струмом, розрахований для іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 84-97 % при $i < (0.3-0.75)i_{zp}$ (рис. 17).

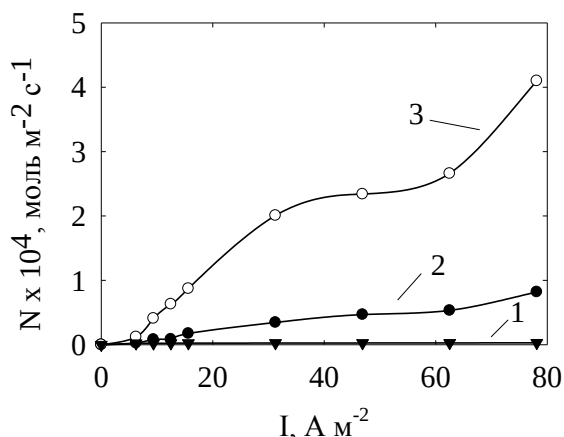


Рисунок 16 – Залежність потоку Cr(VI) -вмісних аніонів від густини струму. 1- немодифікована мембрана, 2 – мембрана, модифікована ГДЦ, 3 – мембрана, модифікована композитом (вміст ОНВ – 0.41 %).

Для мембран, модифікованих композитом, що характеризуються меншою густиною заряду, знайдено нижчі величини виходу за струмом, які, тим не менш, перевищують 70%. Таким чином, при конкурентному переносі HCrO_4^- ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) та HSO_4^- (SO_4^{2-}) аніонів через композиційні мембрани переважають хромвмісні іони. Перевищення граничного струму є небажаним, оскільки при цьому осаджуються нерозчинні гідроксосополуки Ni та Cu на катіонообмінній мембрані.

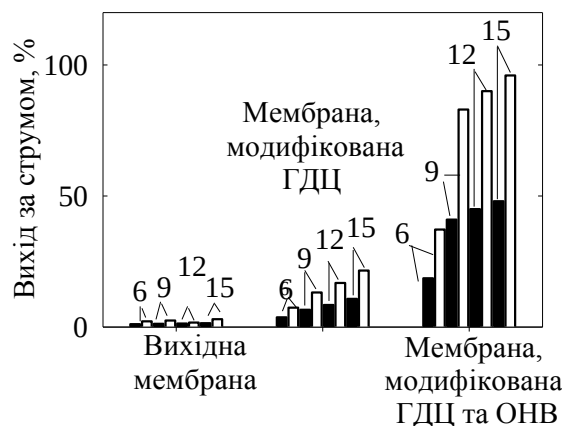


Рисунок 17 – Вихід за струмом для аніонів HCrO_4^- (темні стовпчики) та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (світлі стовпчики). Вміст ОНВ у модифікаторі – 0.41 %. Цифри відповідають густині струму.

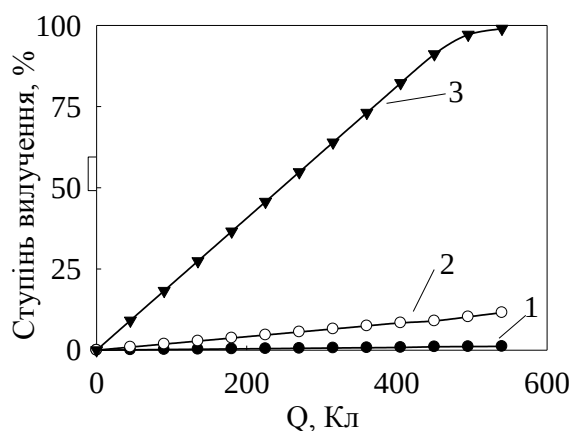


Рисунок 18 – Вилучення аніонів HCrO_4^- ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) з модельного розчину як функція кількості заряду: мембрана, модифікована ГДЦ, 3 – мембрана, модифікована композитом (вміст ОНВ – 0.41 %).

При довготривалому електродіалізному видаленні аніонів HCrO_4^- ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) з модельного розчину із використанням композиційної мембрани вдається досягти ступеня вилучення 98% (рис. 18). При цьому вміст катіонів Ni^{2+} та Cu^{2+} зменшується на порядок. У подальшому виникають дифузійні обмеження, для подолання яких доцільно застосовувати способи інтенсифікації масопереносу, наприклад, режим надграничного струму. За цих умов осадження нерозчинних сполук на катіонообмінній мембрані не відбувається.

ВИСНОВКИ

Роботу присвячено актуальній науковій задачі – дослідженню селективного вилучення фторид та хромат аніонів з комбінованих розчинів за допомогою композиційних іонообмінних мембран. Показано, що композиційні мембрани на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту дозволяють селективно вилучати F^- та HCrO_4^- з розчинів електродіалізним методом. Запропоновано можливість вилучення аніонів F^- з розчинів, які містять надлишок аніонів Cl^- , та вилучення аніонів HCrO_4^- з розчинів, які моделюють хромвмісні стічні води.

1. Розроблено метод отримання композиційних оксидних сорбентів шляхом армування селективної складової наночастинками зв'язуючої складової, якому притаманні іонообмінні властивості. Метод передбачає диспергування попередньо сформованого селективного сорбенту (оксинітрату вісмуту) у золі нерозчинних гідроксокомплексів цирконію з наступним осадженням. Встановлено, що максимальний вміст селективної складової, за якого формуються механічно міцні великі гранули (до 0.5 мм) становить 50 %. Для композиту такого складу знайдено більш розвинену поверхню ($240 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) у порівнянні з гідратованим діоксидом цирконію ($196 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) та оксинітрату вісмуту ($16 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$).
2. Показано, що отриманий композиційний сорбент характеризується підвищеною сорбційною ємністю до іонів F^- та HCrO_4^- . Така поведінка обумовлена утворенням додаткових фаз $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ та $\text{Bi}_6\text{O}_5 \text{ F}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На відміну від відомих оксидних сорбентів, ємність композитів практично не змінюється у широкому інтервалі рН. Знайдено область оптимального складу композиту, за якої одночасно реалізується селективність поглинання та зберігається висока швидкість сорбції. Коефіцієнт селективності іонів $\text{HCrO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ становить 100-160 при вмісті ОНВ в композиті 40-50%.
3. Вперше розроблено спосіб модифікування інертних керамічних матриць шляхом введення оксидного композиту до їх макропор. Спосіб полягає у синтезі композиту безпосередньо у макропорах керамічної матриці через армування оксинітрату вісмуту гідратованим діоксидом цирконію. Ефективність такого підходу обумовлена тим, що досягнуто співрозмірність домінуючих вісмут- та цирконійвмісних наночастинок у суспензії, яка використовувалася для модифікування. Встановлено, що при багаторазовому модифікуванні у мембранах збільшується вміст саме гідратованого

діоксиду цирконію (мольне співвідношення селективної та зв'язуючої складових змінюється з 1:0.67 до 1:3.82). Це відбувається за рахунок того, що частинки композиту блокують пори матриці. При подальшому модифікуванні через вторинні пори, утворені композитом, переважно проходять нейтральні частинки $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$, а проникнення протоніваних частинок оксинітрату вісмуту $(\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ускладнюється.

4. Доведено, що модифікування саме двокомпонентним композитом призводить до розвитку вторинної мікропористості. Знайдено, що вміст модифікатору, за якого реалізується найбільша густина заряду, становить 1 %, а мольне співвідношення оксинітрату вісмуту та гідратованого діоксиду цирконію – 1:1.68. Ці фактори обумовлюють зарядову селективність мембран: мембранний потенціал, визначений у розчинах HCl та HF є наближеним до теоретичних значень у широкому діапазоні рН та концентрацій. Числа переносу протиіонів (аніонів) становить 0.95. Для керамічної матриці та композиційних мембран нелінійність логарифмічної залежності коефіцієнту резистивності від пористості вказує на суттєвий внесок поверхневої провідності до електропровідності мембран за рахунок модифікатору.

5. Доведено селективність мембрани вказаного вище складу до іонів F^- на прикладі електродіалізу розчину, який містить п'ятикратний надлишок аніонів Cl^- . Мембрана демонструє найбільший вихід за струмом аніонів F^- (78 %). На відміну від немодифікованої керамічної матриці та мембрани, яка містить тільки зв'язуючий іоніт, для мембрани, що містить двокомпонентний модифікатор, найбільший ступень вилучення іонів F^- досягається за умов надграничного струму. А співвідношення концентрацій іонів F^- та Cl^- в діалізаті за таких умов знижується в 20-40 разів.

6. Встановлено, що при електромембранній регенерації розчину, який моделює електроліт хромування, композиційні мембрани, що містять двокомпонентний модифікатор, демонструють вихід за струмом іонів HCrO_4^- 71-97%. Таким чином, композит покращує селективність мембран, проте вплив його вмісту у матриці на питомий опір мембран є несуттєвим. Це обумовлено тим, що при модифікуванні керамічної матриці зберігається її макропористість – електроліт у макропорах забезпечує електропровідність композиційних мембран. При довготривалому вилученні аніонів HCrO_4^- за участю композиційних мембран вдається досягти ступеня вилучення 98%.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ,

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Руденко А.С.** Неорганические мембраны, модифицированные наноккомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута для селективного извлечения ионов F^- из водных растворов. / **Руденко А.С.**, Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Цыба Н.Н., Юхин Ю.М. // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского – Симферополь. – 2011. – с. 172-176.

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

2. **Руденко А.С.** Неорганические мембраны, модифицированные наноккомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута / Дзязько Ю.С., **Руденко А.С.**, Юхин Ю.М., Циба Н.Н., Беяков В.Н. // Укр. хим. журн. – 2012. – Т.78, № 6. – С. 67-72.

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

3. **Руденко, О. С.** Нові селективні наноккомпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та основного оксонітрата вісмуту / Рождественська, Л. М., Дзязько, Ю. С., **Руденко, О. С.**, Желєзнова, Л. І., Беяков В.М. // Доповіді Національної академії наук України. - 2013 – Т. 8 – С. 135-140.

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

4. **Руденко А.С.** Неорганічні мембрани, модифіковані наночастинками іонітів, для вилучення аніонів Cr (VI) з водних розчинів/ Дзязько Ю.С., **Руденко А.С.**, Юхин Ю.М., Пальчик А.В., Пономарьова Л.М. // Укр. хім. журн. – 2014. – Т. 80, № 2. – С. 71-75.

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

5. **Rudenko A.S.** 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., Palchik A.V., Belyakov V.N. // Desalination. – 2014. – V. 342. – P. 43-51.

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

6. **Руденко О.С.** Композиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію для видалення аніонів Cr(VI) і F(I) із водних розчинів // Укр. хім. журн. – 2019. – Т. 85, № 3-4. – С. 35-48.

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

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Дзязько Ю.С., Юхин Ю.М., Руденко А.С., Рождественская Л.М., Беяков В.Н. Неорганические наноккомпозиционные ионообменные мембраны, селективные к анионам F⁻. Всероссийская конференция “Фторидные технологии” Сборник тезисов конференции – Томск, 25–26.06.2007. – с. 21.

8. Рождественская Л.М., Юхин Ю.М., Дзязько Ю.С., Руденко А.С., Василюк С.Л., Беяков В.Н. Композиционные наноматериалы для извлечения ионов Cr (VI) из сточных вод // Сборник трудов Российской конференции с международным участием “Ионный перенос в органических и неорганических мембранах”. - Краснодар - Туапсе, РФ. – 2008, 19 – 25, май. – с. 214-216.

9. Дзязько Ю.С., Юхин Ю.М., Рождественская Л.М., Руденко А.С. Нанокмпозиционные материалы на основе гидратированного диоксида циркония и оксонитрата висмута для сорбционного извлечения токсичных ионов из растворов IV Всероссийская конференция “Химия поверхности и нанотехнология” Сборник тезисов конференции – Санкт-Петербург-Хилово, 28.09-4.10 2009. – с. 268.
10. Дзязько Ю.С., Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф., Руденко А.С., Юхин Ю.М., Беляков В.Н. Анионообменные свойства неорганических композиционных мембран, содержащих наночастицы гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута Всеукраинская конференция “Прикладная физическая химия и нанохимия” Сборник тезисов конференции– Судак, 10-14.10.2009. – с. 69-70.
11. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Рождественская Л.М., Юхин Ю.М., Руденко А.С. Нанокмполит на основе гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута от гранулированных сорбентов до мембран // Сборник тезисов II Международной научной конференции “Наноструктурные материалы - (НАНО-2010) 2010: Беларусь – Россия – Украина”. – Киев, 19-22 октября, 2010 - С. 307.
12. Rudenko O.S., Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. Composite membranes for electrodialytic removal of CrO_4^{2-} and F^- ions from technological and natural solutions Conf. “Membrane and sorption proceses and technologies”Proc. Int. Conf. - Apr. 20-22, 2010, Kyiv. – P. 48.
13. Руденко А.С., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Цыба Н.Н., Юхин Ю.М. Неорганические мембраны, модифицированные нанокмполитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута для селективного извлечения ионов из водных растворов // Сб. трудов межд. конференции “Applied Physico-Inorganic Chemistry”, Севастополь, октябрь 2-7, 2011, С. 79, с. 44.
14. Руденко О.С., Дзязько Ю.С., Пономарьова Л.М. Мембрани модифіковані нанокмполитом гідратованого діоксину цирконію та оксинітрату вісмуту для селективного вилучення F^- з водних розчинів. // XIII всеукраїнська конференція з між нар. Участью студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 25-27 квітня, 2012. – Київ. – с. 30.
15. Ceramic membranes modified with nanocomposite of inorganic ion-exchangers. Yu.S. Dzyazko, O.S. Rudenko, Yu. M. Yukhin, V.N. Belyakov, N.N. Tsyba // XIII Ukrainian – Polish Symposium – Theoretical and Experimental Sdudies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications simultaneously with 4th compositum conference Hybrid Nanocomposites and their Applications, - Sept. 11-14, 2012, Kyiv – Pushcha-Vodica. – P. 24.
16. Руденко А.С., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Цыба Н.Н., Юхин Ю.М. Неорганические мембраны, модифицированные композитом на основе гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута для извлечения ионов хрома (VI) и F^- из водных растворов. // Зб. пр. наук. конф. Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води, Київ, 29-30 листопада, 2012, с. 54.
17. Руденко О.С, Дзязько Ю.С., Беляков В.М., Пономарьова Л.М., Юхін Ю.М. Використання композиційних неорганічних мембран на основі гідратованого діоксиду

цирконію та оксинітрату вісмуту для вилучення іонів Cr(VI) з водних розчинів // Збірник наукових праць XIV наукової конференції “Львівські хімічні читання-2013”. –26-29 травня 2013, - Львів. – С. 24.

18. Ю.С. Дзязько, А.С.Руденко, Ю.М. Юхин, В.Н. Беляков, Н.Н. Щербатюк, А.В.Пальчик, С.Л. Василюк. Мембраны, модифицированные наночастицами гидратированного диоксида циркония и оксинитрат висмута // Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013): Тезисы IV Междунар.науч.конф, 19-22 ноября, 2013, - Киев. - С. 551.

19. Rudenko O.S., Dzyazko Yu.S., Belyakov V.V, Palchik A.V, Yukhin Yu.M. Composite membranes nanoparticles of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate for removal of F⁻ ions from aqueous solutions// Proceeding of the II International conference “Applied Phisico-Inorganic Chemistry”, Sevastopol, 23-36 of September, 2013. – P. 297.

20. Rudenko O.S., Dzyazko Yu.S., Vasilyuk S.L. Inorganic membranes modified with nanocomposite of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate for removal of F⁻ ions from water. Proceeding of the III Ukrainian-Polish conference "Membrane and Sorption Processes and Technologies", 12-14 December 2017, Kyiv. – P. 231-232.

21. Руденко О.С., Дзязько Ю.С. Наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту. Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України 30 травня 2019 року: збірник тез доповідей. – Київ, 2019. – С.32-34.

22. Руденко О.С., Дзязько Ю.С. Наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію для видалення аніонів Cr (VI) і F⁻ із водних розчинів. Матеріали доповідей VII Всеукраїнської науково-технічної конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві» 21–24 квітня 2020 р, Суми. – С.294-295.

які додатково відображають наукові результати дисертації

Рожественська Л.М., Дзязько Ю.С., Беляков В.М., Руденко О.С. Спосіб отримання композиційних керамічних фтор-селективних мембран № 49399, u 2009 12038 VGR (2009) B01D 63/08, B01J 19/10, C02F 1/46, G01N 27/40 / – Заявлено – 23.11.2009, опубліковано 26.04.2010, Бюл.№ 8, 2010. (Патент на корисну модель).

АНОТАЦІЯ

Руденко О.С. Зарадселективні композиційні мембрани на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту для електродіалізного вилучення іонів HCrO₄⁻ і F⁻ з водних розчинів.

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, 2021.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої наукової задачі – встановленню впливу модифікатора на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту на розділові властивості композиційних мембран для електродіалізного

вилучення іонів з водних розчинів. Встановлено, що композиційні мембрани, що містять двокомпонентний модифікатор виявляють зарядову селективність та селективність щодо іонів HCrO_4^- і F^- у порівнянні з немодифікованою керамічною матрицею та мембраною модифікованою тільки гідратованим діоксидом цирконію. Знайдено, що композиційні мембрани зберігають селективність в широкому діапазоні рН.

Розроблено метод модифікування інертних керамічних мембран шляхом введення частинок композиту до їх макропор. Метод передбачає армування частинок селективної складової (оксинітрату вісмуту) частинками сполучної складової (гідратованого діоксиду цирконію).

Доведено селективність композиційних мембран до іонів F^- на прикладі електродіалізу комбінованого розчину, який містить надлишок іонів Cl^- . Мембрана демонструє вихід за струмом для іонів F^- 78%.

В результаті електродіалізного розділення розчину, який моделює електроліт хромування встановлено, що композиційні мембрани демонструють вихід за струмом іонів HCrO_4^- 71-97%, а при довготривалому вилученні іонів HCrO_4^- з використанням композиційних мембран вдається досягти вилучення 98%.

Ключові слова: сорбція, селективність, гідратовані оксиди полівалентних металів, наночастинки, іонний обмін, композиційні мембрани, електромембранне розділення, електродіаліз.

АННОТАЦИЯ

Руденко А.С. Зарядселективные композиционные мембраны на основе гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута для электродиализного извлечения ионов HCrO_4^- и F^- из водных растворов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (10.102 – химия). – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена решению важной научной задачи – установлению влияния модификатора на основе гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута на разделительные свойства композиционных мембран для электродиализного извлечения ионов с водных растворов. Установлено, что композиционные мембраны, которые содержат двухкомпонентный модификатор проявляют зарядовую селективность и селективность относительно ионов HCrO_4^- и F^- в сравнении с немодифицированной керамической матрицей и мембраной модифицированной только гидратированным диоксидом циркония. Найдено, что композиционные мембраны сохраняют селективность в широком диапазоне рН.

Разработано метод модифицирования инертных керамических мембран путем введения частиц композита в их макропоры. Метод предусматривает армирование частиц селективной составляющей (оксинитрата висмута) частицами соединительной составляющей (гидратированный диоксид циркония).

Доказано селективность композиционных мембран к ионам F^- на примере электродиализа комбинированного раствора, который содержит избыток ионов Cl^- . Мембрана демонстрирует выход по току для ионов F^- 78%.

В результате электродиализного разделения раствора, который моделирует электролит хромирования установлено, что композиционные мембраны демонстрируют выход по току ионов $HCrO_4^-$ 71-97%, при длительном извлечении ионов $HCrO_4^-$ с использованием композиционных мембран удается достичь извлечения 98%.

Ключевые слова: сорбция, селективность, гидратированные оксиды многовалентных металлов, наночастицы, ионный обмен, композиционные мембраны, электромембранное разделение, электродиализ.

SUMMARY

Rudenko A.S. Charge-selective composite membranes based on hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate for electrodialytic recovery of $HCrO_4^-$ and F^- ions from aqueous solutions.

Thesis for scientific degree of Candidate of Chemical Sciences in the speciality 2.04.00 "Physical Chemistry" (10.102 – Chemistry). – V.I. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the solution of an important scientific problem - to establish the influence of modifier based on hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate on the separation properties of composite membranes for electrodialytic recovery of ions from aqueous solutions. It was found that composite membranes containing a two-component modifier show charge selectivity and selectivity for $HCrO_4^-$ and F^- ions in comparison with the unmodified ceramic matrix and the membrane modified only with hydrated zirconium dioxide. It was found that composite membranes retain selectivity in a wide pH range.

A method for modifying inert ceramic membranes by introducing composite particles into their macropores has been developed. The method involves the reinforcement of particles of the selective component (bismuth oxynitrate) with particles of the binder component (hydrated zirconium dioxide).

The selectivity of composite membranes to F^- ions is proved on the example of electrodialysis of combined solution containing an excess of Cl^- ions. The membrane shows a current yield 78% for F^- ions.

As a result of electrodialytic separation of the solution simulating the chroming electrolyte, it was found that the composite membranes show a current yield of 71-97 % for $HCrO_4^-$ ions. And with long-term removal of $HCrO_4^-$ ions using composite membranes it is possible to achieve a recovery of 98%.

Key words: sorption, selectivity, hydrated oxides of polyvalent metals, nanoparticles, ion exchange, composite membranes, electromembrane separation, electrodialysis.