

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

Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

РУДЕНКО ОЛЕКСАНДРА СТАНІСЛАВІВНА

УДК 544.726+546.87+546.831.4+66.087.97

ДИСЕРТАЦІЯ

**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

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.

_____ (О.С. Руденко)

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

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Руденко О.С. Зарядселективні композиційні мембрани на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту для електродіалізного вилучення іонів HCrO_4^- і F^- з водних розчинів.

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, 2021.

Дисертацію присвячено розробці новітніх композиційних селективних матеріалів та дослідженню їх функціональних властивостей, зокрема встановленню впливу модифікатора на зарядселективні та розділові властивості композиційних мембран.

Показано, що для вирішення практичних задач, направлених на очищення водних розчинів від шкідливих компонентів, перспективним є електродіалізне вилучення із застосуванням іонселективних мембран. На відміну від широко розповсюдженого зворотного осмосу, який передбачає концентрування всіх іонів, присутніх у розчині, електродіаліз надає можливість саме для розділення іонів, які наявні у розчині. На відміну від сорбції, перевагою електродіалізу є безперервність, використання лише невеликої кількості хімічних реагентів та відсутність проблеми утилізації вторинних рідких відходів. Серед мембран, які використовуються для електродіалізу, найбільш розповсюдженими є полімерні, для яких є характерною зарядова селективність. Проте такі мембрани, особливо аніонообмінні, схильні до деградації у сильно нерівноважних умовах, особливо в агресивних середовищах. На відміну від полімерних, для неорганічних мембран притаманна хімічна стійкість та механічна міцність, що є важливим при їх експлуатації за жорстких умов. До недоліків таких мембран слід віднести низьку розділову здатність та відсутність зарядової селективності, особливо вибіркової до тих чи інших іонів. У даній роботі встановлено, що модифікування неорганічних мембран двокомпонентним композитом, що містить селективну складову (оксинітрат вісмуту) та сполучну

(гідратований діоксид цирконію) призводить до появи не тільки зарядової селективності, а й селективності до іонів HCrO_4^- та F^- . Це дає можливість застосування отриманих мембран для електродіалізного вилучення вказаних компонентів із водних розчинів.

Розроблено метод отримання композиційних сорбентів шляхом армування селективної складової частинками сполучної складової (останній притаманні іонообмінні властивості). Метод включає диспергування ультразвуком попередньо сформованого селективного сорбенту у золі нерозчинних гідроксокомплексів цирконію з наступним осадженням гранул.

Встановлено оптимальний склад композитів (вміст селективної складової 50%), за якого забезпечується селективність та висока сорбційна здатність, а також формуються механічно міцні великі гранули (до 0.5 мм). 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 ($16 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$). Знайдено, що оксинітрат вісмуту забезпечує селективні властивості неорганічних композитів: сорбційна ємність за аніонами HCrO_4^- та F^- не залежить від складу розчину, зокрема від його рН.

Розроблено спосіб модифікування інертних керамічних мембран шляхом введення двокомпонентного композиту до їх макропор. Спосіб полягає у синтезі композиту безпосередньо у макропорах керамічної матриці. 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 макропори матриці. При подальшому модифікуванні через вторинні пори, утворені композитом, переважно проходять нейтральні частинки $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$, а проникнення протонованих частинок оксинітрату вісмуту ($\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5 \cdot \text{NO}_2\text{O}$) ускладнено.

Доведено, що інкорпорування композиту до пор матриці призводить до розвитку вторинної мікропористості та збільшення сорбційної ємності. Встановлено що вміст модифікатору у мембрані, який обумовлює найбільшу густину 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.

Показано, що виникнення зарядселективних властивостей мембран зумовлено блокуванням макропор матриці агрегатами наночастинок композиту ГДЦ-ОНВ та великими частинками, розмір яких є співставленим із розміром агрегатів (46 нм). Нанорозмірні пори, які при цьому утворюються, ізолюють порожнини мікронних розмірів, які діагностуються порометричним методом як домінуючі. Наявність нанопор обумовлює зарядову селективність мембран, а макропор – значну електропровідність композиційних мембран.

Встановлено, що композиційні мембрани виявляють аномальні властивості, які відрізняють їх від інертних діафрагм. Так, вони демонструють відхилення від закону Арчі, а також зарядову селективність у розчинах високих концентрацій.

Практичне значення роботи 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 ступінь вилучення цих іонів досягає 98%. У випадку вилучення аніонів F^- із хлоридвмісного розчину ступінь їх вилучення становить 78 %. Результати роботи захищені патентом України на корисну модель.

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

SUMMARY

Rudenko O.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.**

Qualification scientific work on manuscript copyright.

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 dissertation is devoted to development of the newest composite selective materials and research of their functional properties, in particular to establishment of influence of the modifier on charge selective and separating properties of composite membranes.

It is shown that for the solution of practical problems aimed at purification of aqueous solutions from harmful components, electrodialysis recovery with the use of ion-selective membranes is promising. In contrast to the widespread reverse osmosis, which involves the concentration of all ions present in the solution, electrodialysis provides the opportunity for the separation of ions that are present in the solution. In contrast to sorption, the advantage of electrodialysis is continuity, the use of only a small amount of chemical reagents and the absence of the problem of secondary liquid waste disposal. Among the membranes used for electrodialysis, the most common are polymeric, which are characterized by charge selectivity. However, such membranes, especially anion exchange, are prone to degradation in highly nonequilibrium conditions, especially in aggressive environments. Unlike polymeric, inorganic membranes are characterized by chemical resistance and mechanical strength, which is important when operating under harsh conditions. The disadvantages of such membranes include low resolution and lack of charge selectivity, especially selectivity for certain ions. In this work, it was found that the modification of inorganic membranes with a two-component composite containing a selective component (bismuth oxynitrate) and a binder (hydrated zirconium dioxide) leads to not only charge selectivity but also

selectivity for HCrO_4^- and F^- ions. This makes it possible to use the obtained membranes for electrodialysis recovery of these components from aqueous solutions.

A method for obtaining composite sorbents by reinforcing the selective component with particles of the binder component (the latter has ion-exchange properties) has been developed. The method includes ultrasonic dispersion of a preformed selective sorbent in the ash of insoluble zirconium hydroxycomplexes, followed by precipitation of granules.

The optimal composition of composites (content of selective component 50%) is established, at which selectivity and high sorption capacity are provided, and also mechanically strong large granules (up to 0.5 mm) are formed. A more developed surface ($240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) was found for the composite of this composition in comparison with hydrated zirconium dioxide ($196 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and bismuth oxynitrate ($16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). It was found that bismuth oxynitrate provides selective properties of inorganic composites: the sorption capacity of HCrO_4^- and F^- anions does not depend on the composition of the solution, in particular on its pH. A method for modifying inert ceramic membranes by introducing a two-component composite into their macropores has been developed. The method consists in the synthesis of the composite directly in the macropores of the ceramic matrix. The effectiveness of this approach is due to the fact that the proportionality of the dominant bismuth- and zirconium-containing nanoparticles in the suspension used for modification. It has been established that the content of hydrated zirconium dioxide in the membranes increases with repeated modification (the molar ratio of the selective and binding components varies from 1:0.67 to 1:3.82). This is due to the fact that the composite particles block the macropores of the matrix. When further modified, neutral particles $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ pass through the secondary pores formed by the composite, and the penetration of protonated bismuth oxynitrate particles $(\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ is complicated.

It is proved that the incorporation of the composite into the matrix pores leads to the development of secondary microporosity and an increase in the sorption capacity. It was found that the content of the modifier in the membrane, which determines the highest charge density is 1%, and the molar ratio of bismuth oxynitrate and hydrated zirconium dioxide – 1:1.68. These factors determine the charge selectivity of membranes: the membrane

potential determined in HCl and HF solutions is close to the theoretical values in a wide range of pH and concentrations. The transport number of counterions (anions) is 0.95.

It is shown that the occurrence of charge-selective properties of membranes is caused by blocking of macropores of the matrix by aggregates of nanoparticles of HZD-BON composite and large particles, the size of which is comparable to the size of aggregates (46 nm). The nanosized pores that are formed isolate cavities of micron size, which are diagnosed by the porometric method as dominant. The presence of nanopores determines the charge selectivity of membranes, and macropores – significant electrical conductivity of composite membranes. It was found that composite membranes exhibit abnormal properties that distinguish them from inert diaphragms. Thus, they show deviations from Archie's law, as well as charge selectivity in solutions of high concentrations.

The practical significance of the work is that the method of synthesis can be used to obtain composite materials – sorbents and membranes containing components that are selective for other ions. In the case of membranes, both inorganic matrices and porous polymers can be used.

It should be emphasized that ceramic composite membranes, in contrast to known inorganic analogues, are anion exchange and selective for HCrO_4^- and F^- anions. Unlike known ion-selective membranes, the obtained materials can be used for electrodialysis separation. It was found that during the regeneration of the chromium electrolyte solution, the membranes containing the composite modifier show a current yield of HCrO_4^- ions of up to 97%. It was found that the effect of the selective modifier on the resistivity of the membranes is insignificant, because when modifying the ceramic matrix, its macroporosity is preserved. The electrolyte that fills the macropores provides the electrical conductivity of the composite membranes, which reduces the energy consumption of electrodialysis. In the long-term electrodialysis recovery of HCrO_4^- anions with the participation of composite membranes, the removal degree of these ions reaches 98%. In the case of removal of F^- anions from chloride-containing solution, the removal degree is 78%. The results of the work are protected by the patent of Ukraine for a utility model.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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. – Т.24, №3 – С. 172-176.
2. **Руденко А.С.** Неорганические мембраны, модифицированные наноккомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута / Дзязько Ю.С., **Руденко А.С.**, Юхин Ю.М., Цыба Н.Н., Беляков В.Н. // Укр. хим. журн. – 2012. – Т.78, № 6. – С. 67-72.
3. **Руденко, О. С.** Нові селективні наноккомпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та основного оксонітрату вісмуту / Рождественська, Л. М., Дзязько, Ю. С., **Руденко, О. С.**, Железнова, Л. І., Беляков В.М. // Доповіді Національної академії наук України. - 2013 – №. 8 – С. 135-140.
4. **Руденко А.С.** Неорганічні мембрани, модифіковані наночастинками іонітів, для вилучення аніонів Cr (VI) з водних розчинів/ Дзязько Ю.С., **Руденко А.С.**, Юхін Ю.М., Пальчик А.В., Пономарьова Л.М. // Укр. хім. журн. – 2014. – Т. 80, № 2. – С. 71-75.
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.
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.

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Дзязько Ю.С., Юхин Ю.М., Руденко А.С., Рождественская Л.М., Беляков В.Н. Неорганические нанокпозиционные 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., Беляков 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. Нанокпозиционные 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. Наноккомпозит 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 CrO₄²⁻ 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 наноккомпозитом 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 наноккомпозитом гідратованого діоксиду 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 Studies 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

Рождественська 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).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ	17
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1.	
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	27
1.1 Забруднення гідросфери. Їх вплив на організм людини	27
1.1.1 Сполуки хрому у воді. Їх вплив на організм людини і значення для господарської діяльності	27
1.1.2 Сполуки фтору у воді. Їх вплив на організм людини і значення для господарської діяльності	30
1.2 Методи вилучення іонів Cr (VI) з водних розчинів	31
1.3. Методи вилучення іонів F ⁻ із водних розчинів	36
1.4 Електромебранні методи для вилучення шкідливих іонних домішок з водних розчинів. Електродіаліз	42
1.5 Мембрани для електродіалізного розділення. Композиційні мембрани.	44
1.6 Гідратований діоксид цирконію	47
1.7 Оксинітрат вісмуту	48
1.8 Висновки до розділу 1 та постановка задач	50
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	52
2.1 Обґрунтування мети і завдань досліджень	52
2.2. Реактиви і матеріали	53
2.3 Складові композитів	53
2.3.1 Гідратований діоксид цирконію	53
2.3.2 Оксинітрат вісмуту	54
2.3.3 Суспензія ГДЦ-ОНВ	54
2.4 Композит ГДЦ-ОНВ	55
2.5 Модифікування керамічних мембран іонітом ГДЦ-ОНВ	55
2.5.1 Керамічні матриці	55

2.5.2 Синтез композиційних мембран, що включають ГДЦ	55
2.5.3 Введення нанокompозиту ГДЦ-ОНВ до інертної матриці	56
2.5.4 Полімерна мембрана	57
2.6 Характеризація композитних сорбентів та мембран	57
2.6.1 Склад композитів	57
2.6.2 Скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія	58
2.6.3 Порометричні вимірювання	59
2.7 Функціональні властивості дисперсних композитів	59
2.7.1 Визначення сорбційної ємності	59
2.7.2 Вивчення швидкості десорбції	60
2.7.3 Селективність композиційних сорбентів до іонів HCrO_4^-	60
2.8 Функціональні властивості мембран	61
2.8.1 Вимірювання мембранного потенціалу трубчатих мембран	61
2.8.2 Вимірювання мембранного потенціалу плоских мембран	62
2.8.3. Вольт-амперні вимірювання	62
2.8.4 Імпедансні вимірювання	63
2.9 Електродіаліз за участю неорганічних мембран	64
2.9.1 Електродіалізне вилучення іонів HCrO_4^-	64
2.9.2 Електродіалазне розділення іонів Cl^- і F^- .	66
2.10 Висновки до розділу 2	67

РОЗДІЛ 3. ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТІВ – ПОТЕНЦІЙНИХ МОДИФІКАТОРІВ МЕМБРАН

3.1 ІЧ-спектроскопія та термогравіметрія	68
3.2 Вплив ультразвукової активації на розмір частинок суспензії оксинітрату вісмуту	72
3.3 Морфологія дисперсних композитів за даними порометричного аналізу та електронної мікроскопії	73
3.4 Сорбційна ємність композитів	80

3.5 Кінетика десорбції HCrO_4^-	84
3.6 Селективність композиційних сорбентів до іонів HCrO_4^-	88
3.7 Висновки до розділу 3.	90
РОЗДІЛ 4. ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МЕМБРАН ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ РОЗДІЛОВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	93
4.1 Морфологія композиційних мембран	93
4.2 Осадження модифікатору в порах мембран	95
4.3 Дослідження композиційних мембран методом еталонної контактної порометрії	97
4.4 Зарядселективні властивості композиційних мембран	104
4.4.1 Умови вимірювань	104
4.4.2 Мембранний потенціал у нейтральних розчинах	104
4.4.3 Мембранний потенціал у кислих розчинах	106
4.4.4. Зарядова селективність та потенціометричні числа переносу.	113
4.5 Електропровідність та відхилення від закону Арчі	118
4.6 Структура композиційних мембран	120
4.7 Висновки до розділу 4	121
РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МЕМБРАН	123
5.1 Електродіалізне вилучення іонів F^- із комбінованих розчинів з використанням мембран модифікованих композитом ГДЦ–ОНВ	123
5.2 Електродіаліз хромвмісних розчинів	127
5.2.1 Електродіалізне вилучення іонів HCrO_4^- з водних розчинів	127
5.2.2 Електродіалізне вилучення іонів HCrO_4^- із комбінованих розчинів із використанням немодифікованих мембран	129
5.2.3 Електродіалізне вилучення іонів HCrO_4^- із комбінованих розчинів із використанням мембран, модифікованих композитом ГДЦ–ОНВ	134
5.3. Висновки до розділу 5	142
ВИСНОВКИ	144

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

147

ДОДАТКИ

163

СПИСОК СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

Латинські символи

$\bar{A}$	обмінна ємність іоніту (моль кг ⁻¹);
a	активність (моль дм ³);
C	концентрація іонів у розчині (моль дм ³);
C'	початкова концентрація іонів у розчині (моль дм ³);
D	коефіцієнт дифузії
D	коефіцієнт дифузії іону у іоніті (м ² с ⁻¹);
D'	коефіцієнт самодифузії іону (м ² с ⁻¹);
$D_{\text{Cat,H}}$	коефіцієнт взаємодифузії катіонів Cat ⁺ та H ⁺ (м ² с ⁻¹);
$\bar{d}$	діаметр частинок (м);
Dq	спектрохімічний параметр (см ⁻¹);
E	падіння напруги у шарі іоніту (В);
E_m	мембранний потенціал (В);
F	константа Фарадея (Кл моль ⁻¹)
f	частота (Гц);
h	нефелексетичний індекс (безрозмірна величина);
I	інтенсивність розсіювання, см ⁻¹ ;
i	щільність струму (А м ⁻²);
i_{gr}	щільність граничного струму (А м ⁻²);
J	потік іонів у приповерховому шарі розчину (моль м ⁻² с ⁻¹);
J	потік іонів у частинці іоніту (моль м ⁻² с ⁻¹);
k	коефіцієнт масопереносу (м с ⁻¹);
l	відстань між мембранами (м);
M	молекулярна маса розчинника (безрозмірна величина);
C	концентрація (моль дм ³);
N	потік іонів через шар іоніту або мембрану (моль м ⁻² с ⁻¹)
n	кількість циклів модифікування (безрозмірна величина);
$\bar{n}$	кількість іонів в одніці об'єму іоніту (моль);

n_k	кількість іонів у католіті (моль);
n_q	кількість частинок в одиниці об'єму (м^{-3});
R	універсальна газова константа Дж (моль K^{-1});
r	радіус пор (нм);
S	площа мембрани (м^2), або питома поверхня ($\text{м}^2 \text{ м}^{-3}$);
T	температура (K);
t	число переносу (безрозмірна величина);
x	масова доля неорганічного іоніту в композиті (безрозмірна величина)
V	об'єм (м^3 , см^3) або питомий об'єм ($\text{см}^3 \text{ см}^{-3}$);
v	об'ємна швидкість розчину ($\text{дм}^3 \text{ год}^{-1}$);
U	напруга (В);
$\bar{u}$	рухливість іонів у іоніті ($\text{м}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$);
w	лінійна швидкість розчину (м с^{-1});
Y'	дійсна складова адмітансу (Ом^{-1});
Y''	уявна складова адмітансу (Ом^{-1});
z	заряд (безрозмірна величина)

Грецькі символи

ε	пористість
η	щільність заряду (Кл м^{-2});
$\bar{\kappa}$	електропровідність іоніту ($\text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$);
κ_m	електропровідність мембрани ($\text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$);
λ	довжина хвилі (нм) або товщина ПЕШ (м);
ρ	питомий опір (Ом м);
τ	час (с);
v	в'язкість розчину ($\text{м}^2 \text{ с}^{-1}$);
ω	лінійна швидкість розчину (м с^{-1});

Скорочення

Ап – аніони;

Сат – катіони;

ГДЦ – гідратований діоксид цирконію;

ОНВ – оксинітрат вісмуту

АМ – аніонообмінна мембрана

КМ – катіонообмінна мембрана

ВС – вихід за струмом

ГДК – гранично допустима концентрація

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ТНЗ – точка нульового заряду

ПЕШ – подвійний електричний шар

ВСТУП

Актуальність теми. Вирішення 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 розроблено спосіб об'ємного модифікування керамічних мембран неорганічним іоном – 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 хромовмісних сполук із розчинів техногенного походження: незважаючи на законодавчі обмеження, їх використовують для виробництва корозійно стійких та механічно міцних покриттів металевих виробів побутового 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, 2010-2013 рр.), «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.), «Електро-мембранні процеси за участю неорганічних та органо-неорганічних іонообмінних матеріалів для вилучення токсичних іонів 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 модифікатору, який включає іонообмінну та селективну складові, на морфологічні особливості та розділові властивості неорганічних композиційних мембран.

Задачі роботи включали:

- розроблення методу отримання неорганічних композитів, які включають складові з іонообмінними 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 неорганічних композиційних матеріалів 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 спектрометрії 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 незворотнє 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 сполучним 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 іонобмінної 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 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 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 HSO_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 HSO_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 HSO_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 методами 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.), „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 (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.

РОЗДІЛ 1

СПОЛУКИ ХРОМУ ТА ФТОРУ У ВОДІ. ЇХ ВПЛИВ НА ОРГАНІЗМ ЛЮДИНИ ТА МЕТОДИ ВИЛУЧЕННЯ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

У цьому розділі наведено огляд літературних джерел, які стосуються забруднення водних басейнів фтор- та хромвмісними сполуками та методами видалення з розчинів цих компонентів. Літературні дані стосуються здебільшого методів очистки водних розчинів, особливо електромембранних методів розділення та мембран, які використовуються для процесу електродіалізу. Варто зазначити, що електродіаліз має ряд переваг у порівнянні з іншими мембранними методами розділення, але його широкомасштабне впровадження стримується відсутністю мембран, які характеризуються високою хімічною та термічною стабільністю, зарядовою селективністю та селективністю щодо тих чи інших іонів. Відзначається, що вирішення цієї проблеми вирішується модифікуванням неорганічних мембран іонселективним двокомпонентним іонітом на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту, що надає мембранам зарядселективних властивостей в широкому діапазоні рН та селективності щодо іонів HCrO_4^- і F^- .

1.1 Забруднення гідросфери. Їх вплив на організм людини

1.1.1 Сполуки хрому у воді. Їх вплив на організм людини і значення для господарської діяльності

Збагачення навколишнього середовища важкими металами відбувається постійно в результаті вулканічної, магнітної та гідротермальної активності. Але значно більшу роль відіграє техногенне забруднення, рівень якого з розвитком промисловості зростає. Одним з найбільш токсичних елементів, який забруднює гідросферу, є хром і забруднення ним навколишнього середовища викликає значний інтерес з точки зору екологічної безпеки [1, 2, 3].

Є різні джерела потрапляння хрому в довкілля. У вільному стані в природі хром не зустрічається. Його масова частка в живих організмах складає $7 \cdot 10^{-5} \%$ і він не

накопичується біогенним шляхом. Відомо 25 мінералів хрому, найважливіші з них – хромшпінеліди-хроміти ($[(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4]$). В природних сполуках найчастіше він має ступені окиснення +3 і +6. [4, 5, 6]

В природних умовах в довкілля хром потрапляє за рахунок вітрової ерозії та вулканів (34 т на рік). Також сполуки хрому зустрічаються у корисних копалинах та нафті, де його концентрація складає 3000 мг/кг, вугіллі – 200 мг/кг. Для порівняння у вулканічних породах його вміст 200 мг/кг [4, 6].

Велика кількість хрому викидається теплоелектростанціями, які працюють на бурому та кам'яному вугіллі. При спалюванні вугілля за рік в навколишнє середовище потрапляє 2.11 т хрому. Головні антропогенні джерела викидів цього металу – заводи по виробництву сталі та феросплавів (80% від загального викиду), а також підприємства, які отримують енергію шляхом спалювання нафти та вугілля. Хром широко використовується в металургійній промисловості і потрапляє в ґрунт та водні басейни із металургійних шлаків. При цьому відбувається забруднення ґрунту хромом, так як його кількості складає до 5000 мг/кг, частково у вигляді шлаків хром через труби потрапляє в атмосферу.

Хром також використовують як домішку до сталі при виробництві зварювальних електродів, металокераміки, трансформаторів. В хімічній промисловості хром у складі хроміту являє собою головну сировину для виробництва хроматів та дихроматів, які використовуються на лакофарбових підприємствах. Значну кількість хрому використовують як складову дубильних розчинів в шкіряній промисловості і консервантів деревини, виготовлення сірників, вибухових речовин, електрохімічної обробки металів, піротехніці, фотографуванні. Стічні води текстильної та шкіряної промисловості містять дуже високі концентрації хрому. Отже, як видно – на сьогоднішній день сполуки хрому мають широку область використання, багатьох галузях промисловості. Серед цих сполук найбільш отруйними є сполуки шестивалентного хрому. Вони часто використовуються у виробничих і технологічних процесах і, як наслідок, дуже часто зустрічаються у відходах виробництва [4, 6].

Сполуки хрому можуть зустрічатися і у гідросфері. Концентрація сполук хрому в морській воді - $5 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³, а в поверхневих водах - 10^{-2} – 10^{-3} мг/ дм³. Але в ряду випадків його максимальний вміст може складати – до 0,112 мг/дм³, у водопровідній воді середня його концентрація складає 0,0023, максимальна – 0,079 мг/дм³. В питній воді ГДК Cr – 0.05 мг/дм³ [7]. ГДК хрому в продуктах харчування в мг/кг: хліб – 0,2, овочі – 0,2, фрукти – 0,1, соки – 0,1. Для наземних диких тварин токсичною є питна вода з вмістом хрому 1,0 мг/дм³, для домашньої худоби – 0,5 мг/ дм³. Вміст хрому у водних джерелах може значно збільшуватися в результаті потрапляння стічних вод. Сполуки хрому в концентрації 0,1 мг/ дм³ згубно впливають на флору та фауну водойм, гальмують процеси самоочистки, а з концентрацією Cr (VI) 2,0–5,0 мг/ дм³ виявляють токсичну дію на мікрофлору та на установки біологічної очистки. Із окремих сполук хрому найбільш згубну дію проявляють хромати, дихромати та хромовий ангідрид. У водоймах і анаеробних умовах Cr (VI) переходить в Cr (III), малотоксичні сполуки якого випадають в осад. В лужному середовищі осадження відбувається швидше, ця особливість використовується при очистці стічних вод від сполук хрому [2, 4, 6].

Хром є необхідним елементом метаболізму ссавців. В організмі людини знаходиться в середньому 6 мг хрому. Важливе його значення на організм людини пов'язане з впливом на фактор толерантності до глюкози, активність якого падає при дефіциті хрому та відновлюється при надходженні хрому в організм. Синдром порушення толерантності до глюкози супроводжує цукровий діабет і проявляється у вигляді гіперглікемії та глюкозурії на фоні дефіциту хрому. При цьому також спостерігається зниження поглинання глюкози кристаликом ока, підвищується утворення CO₂, і зниження синтезу глікогену з глюкози. Всі ці порушення нівелюються при введенні в організм відповідної дози хрому та інсуліну. Також хром впливає на обмін холестеролу, забезпечує включення деяких амінокислот в серцевий м'яз. Відомий його вплив на стимуляцію ферментних систем, і можливо, на стабілізацію нуклеїнових кислот. Він є також, кофактором при утворенні інсуліну. Добова потреба організму людини в сполуках хрому – 50-200 мкг на добу [8-12]. Але не дивлячись на біологічну потребу в сполуках хрому, високі концентрації останнього

є токсичними. Причому, токсичність сполук хрому лежить в прямій залежності від його валентності: найбільш токсичні сполуки Cr (VI), менш токсичні – Cr (III), сполуки Cr (II) та металічний хром мало токсичні. Отже, сполуки Cr (VI) виявляють на організм людини загально отруйну, подразливу, алергічну, канцерогенну та мутагенну дію. Незалежно від шляху потрапляння хрому в організм в першу чергу вражаються видільна, травна, нервова, дихальна, імунна та статеві системи. [13-15].

1.1.2 Сполуки фтору у воді. Їх вплив на організм людини і значення для господарської діяльності

Відомо, що одним із показників якості питної води є вміст в ній сполук фтору. Результати багатьох досліджень свідчать як про негативний, так і позитивний вплив фтору на організм людини. Фтор є життєво необхідним елементом для нормальної життєдіяльності організму. В організмі людини фтор, в основному, знаходиться у вигляді фторапатиту $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, який входить до складу емалі зубів. При недостатньому (менше 0.5 мг/дм^3 в питній воді) потраплянні фтору в організм розвивається карієс. При надмірному (більше 1 мг/дм^3) потраплянні в організм, фтор викликає флюороз зубів та кісток, остеосаркому, токсичний вплив на центральну нервову, серцево-судинну системи, порушення роботи нирок, печінки, щитовидної залози [16].

Згідно з вимогами ВОЗ, вміст фтору в питній воді повинен знаходитися в межах $0,7-1,5 \text{ мг/дм}^3$ [17]. Тому, питна вода з концентрацією фтору $0,7-1,2 \text{ мг/дм}^3$ сприятлива не тільки для зубів, але і підвищує опір організму зовнішнім негативним факторам, зміцнює імунітет. Про це свідчать результати, які проводилися НДІ Клінічної та експериментальної лімфології СО РАМН. В Україні ГДК фтору у воді – $0,7 \text{ мг/дм}^3$ (для теплих регіонів – Крим, Одеса, Закарпаття) та $1.2-1.5 \text{ мг/дм}^3$ (для клімату інших регіонів). Різниця в концентраціях пояснюється тим, що в жаркому кліматі людина, як правило, споживає більше води, відповідно, в організм надходить більше фторидів [17, 18].

Кількість сполук фтору в підземних водах може досягати $2,5-5,0 \text{ мг/дм}^3$, а в деяких областях України, наприклад, Полтавській, досягає навіть 12 мг/дм^3 . Тому в

Україні актуальною є проблема дефторування підземних та стічних вод [17, 18]. Широке поширення розчинних сполук фтору в породах і ґрунтах в Україні зумовлює вміст фтору в підземних водах, які використовуються для питного водопостачання. Більш високий вміст фтору в деяких водоймах може бути результатом техногенного забруднення. Так, промисловими джерелами сполук фтору в об'єктах навколишнього середовища є заводи з виплавки алюмінію та виробництва фосфатних добрив, сталеливарні, скляні та цегляні заводи. З промислових стічних вод найбільше забруднюють гідросферу відходи металургійного, нафтопереробного, лакофарбового, деревообробного виробництв. У зразках ґрунту відібраних на відстані 500 м від підприємства по виробництву фосфатних добрив вміст фтору сягає 570 мг/кг (при ГДК 10 мг/кг). Такий високий вміст сполук фтору у ґрунтах є важливим фактором збільшення концентрації фтору у підземних водах, що вимагає комплексних заходів для дефторування в процесі водопідготовки питної води [19-21].

1.2 Методи вилучення іонів HCrO_4^- з водних розчинів

Насичення природного середовища шкідливими речовинами, зокрема токсичними важкими металами стає все більш усвідомлюваною небезпекою для нормальної життєдіяльності і здоров'я людства. Цей чинник, поряд з ростом народонаселення, виснаженням природних ресурсів, ростом промислового і сільськогосподарського виробництва, розглядається у глобальних моделях майбутнього як один з найбільш фундаментальних факторів забруднення довкілля.

Інтенсивне зростання промислового виробництва й енергетики, освоєння природних ресурсів і розвиток сільського господарства в районах з обмеженими джерелами водопостачання, ріст народонаселення створюють в усьому світі дефіцит прісної води та харчових продуктів. У той же час збільшуються обсяги стічних вод, які, у свою чергу, впливають на навколишнє середовище і стан водних басейнів. Таким чином, актуальними є проблеми видалення токсичних і цінних компонентів із води техногенного та природного походження, одержання пом'якшеної, питної та високочистої води, очищення рідких харчових продуктів та вилучення з них цінних домішок тощо.

Однією з важливих екологічних проблем в області водоочистки є вилучення сполук хрому з стічних вод металургійних, автомобіле – авіабудівельних, текстильних, лакофарбових, шкіряних та гальванічних виробництв [1, 22]. Саме гальванічні виробництва є одним із найбільших споживачів води і найбільшим джерелом забруднення гідросфери сполуками хрому [23, 24].

Як відомо, на сьогоднішній день існує багато методів очистки стічних вод від сполук шестивалентного хрому, до яких відносяться:

- механічні – відстоювання, фільтрування;
- хімічні – нейтралізація, окиснення або відновлення;
- фізико-хімічні – реагентний, сорбційний, електрохімічний, іонообмінний та мембранний методи, а також гальванокоагуляція та екстракція;
- біологічні методи [22].

Проте жодний з методів них не є універсальним [23, 25, 26].

З метою досягнення ГДК хромвмісні стічні води необхідно піддавати очистці на локальних спорудах [27]. В комплекс очисних споруд, як правило, входять споруди механічної очистки. Залежно від вимог ступеня очистки вони можуть доповнюватися спорудами біологічної або фізико-хімічної очистки, а при більш високих вимогах в склад споруд включаються обладнання глибокої очистки [28, 29]. Перед викидом у водойму очищені стічні води знезаражуються, а осад який утворився на всіх стадіях очистки відправляється на додаткову обробку. Очищені стічні води можуть відправлятися в оборотні системи водозабезпечення промислових підприємств, на сільськогосподарські потреби або викидаються у водойму [27, 30, 31].

На сьогоднішній день для видалення сполук трьох та шестивалентного хрому, в основному застосовують хімічні та фізико хімічні методи очистки, такі як: реагентна обробка, взаємна нейтралізація, коагуляція, іонообмінний та біологічний методи [32-34].

Так, для очистки хромвмісних стічних вод застосовують метод коагуляції, під час якого відбуваються хімічні реакції, що приводять до агрегації частинок, присутніх у воді. Для очистки промислових стічних вод коагуляція може з успіхом застосовуватися як для інтенсифікації процесу механічної очистки від

тонкодисперсної фази, так і для знебарвлення стічних вод, які містять кольорові високомолекулярні речовини. Даний метод знайшов широке застосування на підприємствах шкіро-хутряної промисловості, зокрема при очистці хромвмісних вод після процесів хромового дублення [35].

Перспективний методом видалення іонів важких металів з водних розчинів є метод електрофлотокоагуляції, який об'єднує в собі елементи комплексного впливу на розчин: утворення коагулянта, адсорбція ним домішок і евакуація їх міхурцями електролітних газів на поверхню [22].

Окремим різновидом коагуляції є метод електрокоагуляції, який забезпечує відновлення шестивалентного хрому до тривалентного, сполуки якого є менш токсичними та здатні до гідролізу в лужному середовищі. До переваг даного методу можна віднести високу ступінь чистки, можливість використовувати на підприємстві зворотної системи водозабезпечення, компактність установки та простота управління. Проте, недоліком даного методу є великі витрати заліза, яке використовується як відновник в процесі електрокоагуляції [36-38].

Очистка хромвмісних стічних вод може проводитися із застосуванням реагентних хімічних методів, наприклад, взаємна нейтралізація, тобто використання лужності стічних вод після процесу зоління для осадження сполук тривалентного хрому [39, 40]. Для цього попередньо змішують кислі хромвмісні стічні води з найбільш забрудненими лужними водами після зоління і знезолювання. Ступінь вилучення тривалентного хрому зі стічних вод в середньому складає 65-70%. Однак, застосування даних методів має ряд недоліків: в першому випадку спостерігається значна витрата коагулянтів, а при нейтралізації – процес седиментації займає певний час [41].

На сьогодні перспективними методами видалення сполук хрому з водних розчинів побутового та промислового походження є сорбційні методи вилучення. Недоліком цих методів є те, що окисно-відновні процеси, які супроводжують процес вилучення, знижують сорбційну ємність аніоніту. Частина хромат-аніонів відновлюється до тривалентного стану. В такому вигляді він сорбується аніонітом шляхом утворення хімічних зв'язків в матриці полімеру. При вибірковій десорбції

сполук Cr (III) спостерігається швидке руйнування аніоніту. Перетворення хромату на дихромат супроводжується більш сильною деструкцією аніоніту і посиленням окисних процесів обмінних груп. Поряд з цим, висока вартість сорбентів обмежує використання цього методу видалення хрому із водних розчинів [42, 43]. Проблему високої вартості сорбентів можна вирішити отриманням сорбційних матеріалів на основі рослинної сировини. Результати використання сорбентів отриманих з відходів деревообробки наведено в [44, 45].

Основними недоліками даного методу є необхідність хімічної регенерації сорбентів, що пов'язано з використанням значної кількості агресивних реагентів, а також складність апаратурного оформлення.

Крім сорбційного методу, перспективними в технології очистки стічних вод від сполук Cr (VI) є мембранні та іонообмінні методи, які забезпечують високу ступінь очистки.

Іонний обмін являє собою процес обміну іонів між розчином та іонообмінним матеріалом. Даний метод часто використовують для глибокої очистки води від іонів важких металів. В процесах водоочистки іонообмінним методом використовують як природні, так і синтетичні іоніти. Найбільш практичне значення знайшли синтетичні іонообмінні смоли, які в достатній кількості виробляються в Україні [22].

Основні вимоги, що висуваються до іонообмінних матеріалів, полягають у високій швидкості іонного обміну, значній обмінній ємності, а також селективності по відношенню до тих або інших йонів. Ці вимоги виключають одна одну: швидкість іонного обміну на відомих іонітах, які характеризуються високою обмінною ємністю та селективністю (сильнозшитих йонообмінних смолах, смолах, які містять хелатоутворюючі групи, неорганічних йонітах) є вкрай невисокою, оскільки лімітується дифузією в частинках іоніту. У зв'язку з цим для досягнення необхідного ступеня очищення розчину необхідна велика кількість іоніту, що пов'язано з додатковими витратами хімічних реагентів для регенерації.

Для подолання вказаних труднощів застосовують нанотехнології, які дозволяють отримувати композиційні матеріали. У зв'язку з цим актуальною є задача стабілізації наночастинок, а також отримання заданих ієрархічних структур на їх

основі. Одним із способів, які дозволяють вирішити цю задачу, є інкорпорування наночастинок або їх агрегатів до полімерної матриці смоли. Це призводить до покращення її функціональних властивостей або навіть до появи нових, при цьому масове співвідношення активної складової та матриці може бути вельми незначним.

Мембранні методи ґрунтуються на розділенні компонентів розчину в результаті його проходження через селективний бар'єр – мембрану. До мембранних методів відносять нанофільтрацію, ультрафільтрацію, зворотній осмос та електродіаліз [46].

Зворотній осмос базується на фільтрування розчину під тиском через напівпроникну мембрану, яка пропускає воду, але затримує гідратовані іони розчинені у воді. Перевагою цього методу є невисокі енерговитрати, простота і компактність установок, можливість повної їх автоматизації та висока ефективність. До недоліків цього метода можна віднести потребу в попередній очистці води та високу вартість мембран [22].

З 1970 року для одержання води високого ступеня очищення в промислових масштабах застосовується електродіаліз. Даний метод очищення і концентрування розчинів вигідно відрізняється завдяки низькій матеріалоємності і простоті обслуговування. Крім того, електродіаліз може здійснюватися практично безперервно. Проте, розвиток вказаної технології обмежується її високою енергоємністю і низькою продуктивністю, пов'язаних з дифузійними обмеженнями.

Подолання даних обмежень може бути здійснено за рахунок використання нових технологій, які передбачають проведення процесу електродіалізного розділення в сильно нерівноважному режимі, тобто в умовах позаграничного струму, а також комбінування електродіалізу та іонного обміну (електродеіонізація). Впровадження першого вказаного методу лише розпочинається, а комерціалізація другого розпочалася в 1990 році [47].

Проте широкомасштабне впровадження вказаного процесу у промисловість стримується, передусім, низькою хімічною та термічною стабільністю полімерних мембран, особливо аніонообмінних, які традиційно використовуються в електромембранних процесах, та їх схильністю до акумулювання органічних

домішок, що, як правило, присутні в розчинах. Присутність в розчинах іонів важких металів, рухливість яких в полімерних іонітах є вкрай низькою, призводить до акумулювання іонів у фазі іонітів, здебільшого у вигляді осаду на поверхні гранул. Окрім того, сильнокислотні іоніти та мембрани не виявляють селективності щодо певних іонів. Неорганічні мембрани, а також дисперсні іоніти, такі, наприклад, як гідрофосфат цирконію та гідратовані оксиди багатовалентних металів характеризуються значно більш високою хімічною стабільністю у порівнянні з полімерними іонообмінними матеріалами, та вибірковістю до іонів важких металів. Однак для відомих неорганічних мембран, зарядова селективність не притаманна, що унеможливорює їх використання в електромембранних процесах. Водночас, відомі іонселективні мембрани не є механічно та хімічно стабільними, що унеможливорює їх використання в якості сепараторів.

Щодо гранульованих неорганічних іонітів, рухливість іонів у їх фазі є вкрай низькою, тому на початку процес відбувається в режимі іонного обміну, а при насиченні іоніту – в режимі мембранного електролізу. У відділі мембранних і сорбційних процесів та матеріалів ІЗНХ НАН України було отримано неорганічні мембрани, модифіковані наночастинками гідратованого діоксиду цирконію, які виявляють зарядову селективність – вибірковість до іонів певного знаку заряду. Це дає можливість передбачити, що модифікація неорганічних мембран наночастинками високоселективної складової забезпечуватиме можливість до селективного вилучення певних іонів, що сприятиме підвищенню ефективності електромембранних процесів [47].

1.3 Методи вилучення іонів F^- із водних розчинів

Всі методи, які застосовують для вилучення аніонів фтору з водних розчинів можна поділити на декілька груп: осадження; сорбційні, іонообмінні, електрохімічні (до яких відносять електрокоагуляцію, наприклад) та мембранні методи (електродіаліз, нанофільтрація, зворотний осмос) [48].

Для методів осадження в якості реагентів використовуються солі кальцію, магнію, алюмінію, феруму, фосфатні сполуки. При цьому фтор вилучають із води або

осадженням його у вигляді малорозчинних сполук, або сорбцією цих іонів на активних осадах відповідних гідроксидів. На ефективність вказаних методів впливають наступні фактори: хімічна природа осаджувача, наявність додаткових реагентів, рН середовища, концентрація F^- у вихідному розчині, тривалість процесу. Методи осадження дають змогу досягти ступінь очистки до 76 – 86 % [49].

До переваг цієї групи методів можна віднести низьку вартість реагентів, доступність виконання, використання недефіцитних реагентів. До недоліків відноситься: неможливість використання при високих концентраціях фторидів (більше 10 мг/дм³), що вимагає більшої кількості осаджувачів, та призводить до збільшення концентрації хлоридів та сульфатів у воді; викликає небезпеку підвищення концентрації алюмінію у воді, який має нейрогенну дію на організм людини; спричиняє необхідність регулярного аналізу води; точного дозування реагентів; строгого контролю рН; фільтрації очищеної води через різні сорбенти [48, 49].

Сорбційні методи є досить перспективною групою методів, які базуються на використанні фторселективних матеріалів як природного, так і штучного походження. Так, широке використання в процесах дефторування отримали наступні матеріали: активований оксид алюмінію, фосфатвмісні, глинисті, магнезіальні сорбенти [50, 52].

В табл.1 наведено результати дослідження вилучення фтору з водних розчинів сорбційним методом. Із робіт [53, 54] видно, що на ступінь вилучення фтору впливають наступні фактори: обмінна ємність сорбента, рН розчину, вихідна концентрація фтору в розчині, попередня обробка сорбента хімічними реагентами, наявність в очищуваному розчині сторонніх домішок, швидкість потоку при динамічному режимі очистки або тривалість взаємодії сорбенту і розчину при статичному. Дослідження, які проводяться в останній час, присвячуються пошукам нових ефективних сорбційних матеріалів для дефторування води.

Таблиця 1 – Характеристики сорбентів для вилучення
аніону F^- із водних розчинів

<i>Сорбент</i>	<i>Оптимальний рН</i>	<i>Вміст F⁻ у вихідному розчині, мг/дм³</i>	<i>Ступінь очищення, %</i>
Активований оксид алюмінію	5 – 6	1,0 – 1,2	95
Термоактивований боксит	5,5 – 6,5	1 – 10	89
Трикальційфосфат	5 – 6	16	92 – 94
Гідроксилапатит	2 – 9	10 – 30	97 – 98
Монтморилоніт	2	5 – 10	94
Активоване вугілля	3 – 3,5	2,1	91

В якості цих матеріалів пропонуються сорбенти на основі титанілсульфата моногідрату, хітозану, целюлози, гранульованого корозійно нестійкого сплаву Al-Mg, латеритних руд, сполук цирконію, оксидів алюмінію та заліза тощо [53-55].

До переваг сорбційних методів відноситься високий ступінь очистки і дешевизна матеріалів. До недоліків можна віднести: вузький діапазон оптимального рН, при якому відбувається максимальне вилучення іонів F⁻; вплив на ступінь вилучення сторонніх домішок; зміна фізико-хімічних показників води (концентрація іонів Cl⁻, Al³⁺, рН) [55].

Для очистки води від шкідливих домішок широко використовуються іонообмінні методи.

В [48] наведені дані щодо порівняння ступеня вилучення сполук фтору із води при використанні наступних аніонообмінних матеріалів: Tulsion A-27, Lewatit MIN-59, Deaceodite FF-1P, Amberlite IRA-400. Встановлено, що обмінна ємність у вказаному ряду збільшується зліва направо і складає відповідно 32, 96, 130, 232 мг F⁻/дм³. Вказані значення при наявності в розчині сульфатів, карбонатів та інших аніонів зменшуються. Процес іонного обміну ефективний при вихідній концентрації фторидів <10 мг/дм³.

Перевагою даної групи методів є високий ступінь вилучення – 90-95%. Недоліком є висока собівартість процесу із-за високої вартості самого матеріалу,

необхідність регенерації іонітів, необхідність утилізації відходів збагачених фтором, зниження ефективності процесу при наявності конкуруючих аніонів [56-59].

На сьогоднішній день для систем водоочистки широко використовуються мембранні методи розділення, до яких відносяться: електродіаліз, ультра – і нанофільтрація та зворотний осмос. Основні характеристики цих процесів наведено в [60, 61]. Вищевказані процеси раніше практично не застосовувалися для очистки (зокрема від іонів фтору) природних та підземних вод із-за своїх високих експлуатаційних затрат. Однак, внаслідок підвищення вимог до якості води інтерес до них для дефторування води значно збільшився [62].

В [63] наведено результати дослідження дефторування комбінованих водних розчинів методом електродіалізу, а саме вплив таких параметрів процесу, як швидкість потоку, вихідна концентрація та рН розчину. Було знайдено, що процес електродіалізу не залежить від рН. В результаті електродіалізного розділення вдалося зменшити концентрацію фтору з 2.4 мг/дм^3 до 0.4 мг/дм^3 . Однак на ефективність процесу впливає швидкість прокачування розчину у камері знесолювання та початкова концентрація розчину.

Метод електродіалізу застосовується в промисловості в меншій мірі, ніж методи зворотного осмосу та ультрафільтрації, так як практично відсутні мембрани, які б характеризувалися необхідними характеристиками: селективність, механічна міцність та стійкість до агресивних середовищ при регенерації мембран. Тому, найбільш широко електродіалізні установки використовують для опріснення морської води при отриманні питної та технічної води і для очистки води з концентрацією розчинних солей близько 10 мг/дм^3 . В цьому випадку метод електродіалізу є більш економічним порівняно зі зворотним осмосом чи випарюванням. За допомогою електродіалізу можна отримати розсоли з відносно високою концентрацією солей, завдяки чому електродіаліз використовують для виробництва останніх. Електродіаліз також використовується для попередньої очистки води на теплоенергетичних установках. Дуже важливий напрямок використання електродіалізу – очистка стічних вод. Електродіаліз застосовується для

знесолювання стічних вод гальванічних стоків, для концентрування стічних вод, що містять цінні компоненти [64].

- Переваги методу електродіалізу: високий вихід прісної води (85-85%); майже не вимагає використання хімічних реагентів; порівняно висока термічна та хімічна стійкість мембран, що робить можливим здійснення процесу розділення при високих температурах і в широкому діапазоні рН.
- Недоліки цього методу: концентраційна поляризація, що призводить до осадження солей на поверхні мембран та зменшує період їх експлуатації; не дозволяє вилучати з розчину незаряджені частинки [63, 64].

В статті [65] наведено результати використання нанофільтрації для очистки підземних вод від солей жорсткості та фторидів. Результати показують, що в процесі нанофільтрації мембрани ефективно затримують іони жорсткості, заліза та фтору навіть при високих значеннях виходу фільтрату (75-90%).

- Перевагами нанофільтрації є: низькі експлуатаційні витрати та відносно дешеві мембранні матеріали з високим періодом служби останніх; можливість селективного розділення іонів однакового знаку заряду, що не приводить до повного знесолювання води; ефективне очищення води від мікроорганізмів, пестицидів, колоїдних частинок.
- Недоліки нанофільтрації: в ряду випадків – недостатня глибина пом'якшення води, потреба попередньої підготовки води та високі експлуатаційні витрати [66].

Для очистки води з високим вмістом солей (заліза, стронцію, нітратів, фторидів) та високою твердістю найбільш вигідною є технологія зворотного осмосу, оскільки забезпечує високий ступінь очистки [67]. Основними факторами, які впливають на ефективність дефторування зворотного осмосу є хімічний склад води (зокрема, вихідна концентрація фтору), рН, ступінь відбору пермеату, робочий тиск, температура тощо.

В [68] наведено результати використання в процесі зворотного осмосу тришарової поліамідної мембрани спіральної форми. При збільшенні тиску від 50 до 500 кПа ступінь очистки зростав від 82.0 до 92.6%. Подальше збільшення тиску (0.5-

1 МПа), не дивлячись на деяке зростання ступеню очистки, не доцільне, так як призводить до збільшення витрат енергії з однієї сторони, та посилює ефект ущільнення мембрани, що зменшує період її експлуатації, з іншої. Оптимальна температура процесу зворотного осмосу складає 25-30 °С. При більш високих значеннях температури очищення погіршується із-за підвищення розчинності та інтенсивності дифузії. Також було відмічене залежність ефективності зворотного осмосу від вихідної концентрації фтору в розчині. Так, зі збільшенням початкової концентрації F^- в очищуваній воді від 2.5 до 10.0 мг/дм³, як і при використанні інших методів дефторування, ефективність процесу знижується. Тому видно, що максимальна ступінь очистки – 90.5% досягається тільки при підборі оптимальних параметрів процесу (тиск – 0,2 МПа, рН $\approx$ 7, температура $\approx$ 30 °С, витрати – 15 л/год., вихідна концентрація фтору – 2.1 – 4.9 мг/дм³).

- Переваги методу зворотного осмосу: високий ступінь очистки не тільки від фторидів, але і різних неорганічних та органічних речовин, пестицидів, мікроорганізмів; одночасна дезінфекція води, відсутність хімічних реагентів; робота в широкому діапазоні рН; великий термін експлуатації мембран; простота проведення процесу при мінімальних трудових ресурсах.
- Недоліки: повне знесолювання води, що вимагає стабілізації очищеної води по рН та по вмісту ряду солей; висока вартість процесу.

Таким чином, в результаті аналізу відомих на сьогодні методів дефторування води було встановлено, що жоден з них не може бути універсальним. Це підтверджується тим, що ні один з них не має широкомасштабного використання в жодній країні світу [48].

Тому, актуальною є проблема створення іонселективних мембран для електромембранних процесів розділення, які дозволяють здійснювати одночасне вилучення із розчинів іоногенних компонентів та їх концентрування. Раніше, були відомі фторселективні мембрани, придатні тільки для застосування в аналітичній хімії в якості іонселективних електродів – індикаторних або вимірювальних з високою чутливістю до фторидів. До таких матеріалів належать мембрани фторселективного електроду, виготовлені на основі монокристалу трифториду

лантану допованого європієм для збільшення провідності мембрани. Такі електроди використовуються в основному для визначення активності фторид-іонів в інтервалі концентрації 10^{-1} - 10^{-6} М, а також для потенціометричного титрування.

Останні розробки нових фторселективних мембранних електродів показали, що сполуки Zr (IV)-салофену можуть використовуватися для допування полімерної ПВХ-плівки, що містить ліпофільні аніонні добавки, з метою отримання іон-селективного електроду. Такий електрод проявляє високу потенціометричну селективність щодо іонів фтору і може бути використаний в якості електрохімічного сенсора при рН 4.5-6.0, але є нестабільним у часі, і тому не може використовуватися в мембранних методах розділення [71].

1.4 Електромебранні методи для вилучення шкідливих іонних домішок з водних розчинів. Електродіаліз

Електромебранні процеси (ЕМП) належать до процесів рідиннофазового розділення. За рахунок власних міжіонних взаємодій може виникати рушійна сила іонного розділення, яка набагато перевищує рушійну силу обумовлену тільки градієнтом концентрації. Але таке розділення завжди обмежується ефектом Доннана, а з іншої сторони потік іонів, що виникає, занадто малий для його використання в промисловості. Але ці обмеження можна подолати під дією зовнішнього електричного потенціалу. Застосовуючи достатній набір мембран та відповідний високий електричний потенціал, можна видалити із розчину навіть залишки іонів, концентрація яких лежить поза Доннанівською рівновагою. Іонний потік у цьому випадку обумовлений головним чином електричним переносом [69-72].

Існує декілька основних ЕМП, які можуть охопити широкий спектр задач, пов'язаних з очисткою, виділенням, отриманням, розділенням різних речовин. До них належать: електродіаліз (в тому числі з біполярними мембранами), мембранний електроліз, електродеіонізація, електросорбція, електрогравітація (електроосадження), безперервний іонний обмін, електрофорез тощо [72, 73, 74].

З 1970 року для одержання води високого ступеня очищення в промислових масштабах застосовується електродіаліз у поєднанні зі зворотним осмосом. Даний

метод очищення і концентрування розчинів вигідно відрізняється від йонного обміну завдяки екологічній чистоті, низькій матеріалоємності і простоті обслуговування.

Електродіаліз - це процес переносу іонів через мембрану під дією електричного поля. Швидкість переносу іонів визначається силою струму. Такий перенос може здійснюватися проти градієнта концентрації. В апараті застосовується два види мембран: катіонообмінні та аніонообмінні. Вони розміщені між двома електродами. При достатньо високому електричному потенціалі електричний струм забезпечує перенос катіонів із вихідного розчину в камеру концентрування через катіонообмінну мембрану, що знаходиться біля катода. Аніони рухаються в протилежному напрямку і переносяться в камеру концентрування через аніонообмінну мембрану. З іншої сторони, катіони в потоку концентрату затримуються аніонообмінною мембраною зі сторони катода, а аніони – навпаки – катіонообмінною мембраною з протилежної сторони [71, 75, 76].

Більшість ранніх досліджень в області електродіалізу проводилося з трикамерними комірками із застосуванням неселективних мембран. При цьому розчин знесолювання отримувався в середній камері і одночасно набував кислої реакції. Це було головним недоліком такої системи. Цю проблему вирішили тільки після 1950 року, коли налагодилося виробництво іонітових мембран [71, 72]. Головна перевага електродіалізу з використанням іонообмінних мембран полягає в тому, що іони, видалені із камер знесолювання, або діалізату, не повинні обов'язково виділятися на електродах, а можуть накопичуватися в камерах концентрування, які граничать з камерами знесолювання. Крім того, електродіаліз може здійснюватися практично безперервно.

Проте широкомасштабне впровадження електродіалізу у промисловість обмежується її високою енергоємністю і низькою продуктивністю. Це пояснюється недоліками мембран, які використовуються для електродіалізного розділення, передусім, недостатньо високою хімічною та термічною стабільністю полімерних мембран, особливо аніонообмінних, та їх схильністю до акумулювання органічних субстанцій, що зазвичай присутні в розчинах. Окрім того, ці мембрани не виявляють селективності щодо певних іонів. З іншого боку, неорганічні мембрани

характеризуються значно більш високою хімічною стабільністю у порівнянні з полімерними матеріалами, а також вибірковістю до іонів важких металів. Однак для відомих неорганічних мембран, призначених, в основному, для баромембранних процесів, зарядова селективність не притаманна, що унеможлиблює їх використання в електромембранних процесах. Ці обмеження можна подолати за рахунок використання нових технологій, які передбачають проведення електродіалізу у сильно нерівноважному режимі (за умов позаграничного струму), а також розробкою методів отримання нових композиційних мембран, які включають неорганічну матрицю, яка надає мембрані механічної та хімічної стійкості, та неорганічний іоніт, який надає мембрані зарядову селективність та селективність щодо конкретних іонів [64, 77].

1.5 Мембрани для електродіалізного розділення. Композиційні мембрани

Синтетичні полімерні мембрани і мембранні процеси вивчають вже близько 100 років. Однак, тільки за останні 40 років, коли перші синтетичні мембрани стали комерційними, з'явилися нові можливості для реалізації їх технічних можливостей.

На сьогоднішній день відомо більше 100 мембранних матеріалів, половина з яких відноситься до іонообмінних. Ефективність демінералізації розчину в камері знесолювання може значно зменшуватися під впливом ряду факторів, які можна подолати підбором відповідних мембран та параметрів кожного окремого процесу електродіалізу. Окрім хімічної стійкості та механічної стабільності, мембрани мають характеризуватися наступними характеристиками: селективність, висока електропровідність, низька вільна дифузія складових електроліту при різниці концентрацій, яка очікується в процесі електродіалізу, низька осмотична проникність.

Мембрани за знаком заряду матриці поділяються на катіонообмінні та аніонообмінні, а за способом отримання на гетерогенні та гомогенні.

Електродіалізні мембрани, як правило, виготовляють на основі іонообмінних смол із полістиролу. Ці матеріали являють собою полімерні композитні мембрани гетерогенного типу, які включають смолу та інертні полімери (поліетилен,

полівінілхлорид тощо) і часто включають армуючі волокна для надання механічної міцності.

Важливою характеристикою електродіалізних мембран є висока електропровідність, тому мембрани мають містити в своєму складі більше, ніж 65% іонообмінної смоли. Однак, при збільшенні вмісту смоли в мембрані погіршується її механічна стійкість та термічна стабільність, а при зануренні полімерної гетерогенної мембрани у водний розчин частинки іонообмінної смоли сильно набухають. Такі властивості полімерних мембран сильно обмежують їх використання в якості сепараторів для електродіалізу. Альтернативою полімерним іонообмінним мембранам є керамічні мембрани [71].

Інтерес до неорганічних матеріалів зумовлений потребою в таких матеріалах, які характеризуються високою термостабільністю, стійкістю до впливу іонізуючого випромінювання, легкістю регенерації, а також, високою селективністю до тих чи інших іонів [64, 77]. Серед таких матеріалів важливе місце займають неорганічні матеріали на основі гідратованих діоксидів металів IV групи, наприклад, цирконію. Це зумовлено не тільки високою сорбційною ємністю (для сорбентів) вказаних матеріалів, але і їх технологічністю (наприклад, можливість отримання у вигляді гранул, а не порошків). Крім того, гідратовані діоксиди представляють, практично єдиний клас неорганічних матеріалів, які поряд з катіонообмінними властивостями характеризуються, також, і аніонообмінними залежно від кислотності розчину [77].

В останні роки особлива увага приділяється створенню нового типу іонообмінників – композиційних мембран, які містять керамічну матрицю та наночастки іоніту, який характеризується набором певних функціональних властивостей. Введення в матрицю частинок іоніту призводить до формування активного шару та появи нових властивостей, таких як зарядова селективність, мікропористість тощо. Таке поєднання забезпечує поряд з деяким синергетичним ефектом також і технологічність отриманого продукту, оскільки у багатьох випадках нанорозмірна складова може бути отримана тільки у вигляді дрібнодисперсного порошку, а не гранул. В спрощеному варіанті композиційні матеріали утворені з двох шарів: тонкого (активного) і відносно товстого підтримуючого (підложки) з високою

пористістю. Поширеним способом нанесення активного шару на підложку є золь-гель метод, що включає нанесення золю на її поверхню, гелеутворення і термообробку. Комбінація матриці (підложки) та неорганічних наночастинок (іоніта) дозволяє цілеспрямовано формувати певні властивості мембран: каталітичні, іонселективні, іонпровідні тощо. Шляхом регулювання розмірів колоїдних частинок золю іоніту, умов гелеутворення і термообробки, можна сформувати шар із заданим розміром пор. [78].

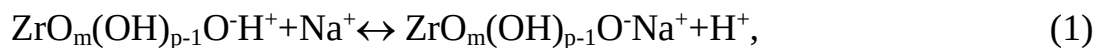
Композиційні мембрани широко використовуються в баромембранних (зворотній осмос, нано-, ультра- і мікрофільтрація) дифузійно-мембранних (первапорація, мембранна дистиляція, газорозділення), а також в електромембранних (електродіаліз, мембранний електроліз) процесах. Важливою перевагою композиційних мембран порівняно з асиметричними (в яких макромолекули орієнтовані здебільшого в одному напрямку) є можливість досягнення максимальної ефективності процесу з їх участю при мінімальній товщині як активного шару, так і мембрани в цілому.

Для електродіалізного вилучення токсичних домішок з водних розчинів відомі неорганічні мембрани, модифіковані наночастинами неорганічного іоніту – гідратованого діоксиду цирконію. Встановлено, що модифікування макропористої керамічної матриці наночастинами неорганічного іоніту призводить до появи у неї зарядселективних властивостей. Встановлено, що активний шар формується безпосередньо у макропорах матриці внаслідок їх блокування наночастинами наповнювача. Проте, аніонообмінні властивості мембран виявляються лише у кислому середовищі, оскільки гідратований діоксид цирконію, як і інші аналогічні сполуки багатовалентних металів, виявляє амфотерні властивості: у кислих розчинах відбувається переважно аніонний обмін, а у лужних – катіонний. Якщо величина рН перевищує 3, катіони наряду з аніонами набувають функції протиіонів [77, 78].

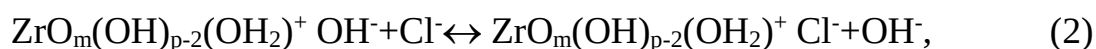
Серед неорганічних аніонообмінників, практично єдиним, який виявляє виключно аніонообмінну спроможність у широкому інтервалі рН, є оксинітрат вісмуту [79].

1.6. Гідратований діоксид цирконію

Сорбційно-мембранні процеси вилучення тих чи інших компонентів з водних розчинів є досить перспективними тому, що дозволяють одночасно вилучати певні іони з водних розчинів та концентрувати їх у відділеннях накопичення. Ефективність застосування таких технологій в значній мірі залежить від властивостей використовуваних іонообмінних матеріалів, до яких можна віднести механічну, хімічну стабільність та стійкість до забруднення органічними сполуками і бактеріями присутніх у розчинах. Цим вимогам відповідають неорганічні полімери на основі гідратованого діоксиду цирконію (далі ГДЦ), які характеризуються високою сорбційною ємністю і можливістю одержання у вигляді гранульованих матеріалів, а не порошків на відміну від багатьох інших неорганічних сорбентів. Крім того, ГДЦ в залежності від кислотності розчину схильний до обміну як катіонів, так і аніонів. Так, в лужному середовищі сорбенти отримані з ГДЦ переважно проявляють катіонообмінні властивості:



а в кислому середовищі – вони стають аніонообмінниками:



При цьому точка нульового заряду знаходиться біля рН 7 [79].

Проте, селективність ГДЦ щодо деяких іонів не досить висока. Поширеним способом підвищення селективності сорбентів може є їх модифікування сполуками, які утворюють поверхневі комплекси з тими чи іншими іонами, прикладом такої сполуки є оксинітрат вісмуту [79].

1.7 Оксинітрат вісмуту

Вісмут азотнокислий основний знаходить широке використання у медицині для виготовлення препаратів «Вікалін» і «Вікаір», які використовуються при лікуванні шлунково-кишкових захворювань. Цю сполуку застосовують також у процесах синтезу саліцилату («Бісантол»), галату («Дерматол») і трибромфеноляту («Ксероформ») вісмуту, які є основними компонентами засобів для лікування захворювань шкіри. У промисловості процес термічного розкладання вісмуту азотнокислого основного використовується для синтезу оксиду вісмуту реактивної чистоти [80]. В роботах [81-83] відзначається, що основні нітрати вісмуту різного складу характеризуються аніонообмінними властивостями, що робить їх перспективними для використання у процесах сорбційного вилучення радіоактивних карбонат- і галогенід-іонів.

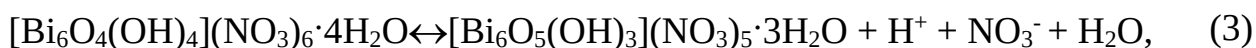
Отримують основні нітрати вісмуту, як правило, шляхом гідролізу азотнокислих розчинів нітрату вісмуту при розбавленні водою [83-85] або при додаванні розчинів лужних реагентів (NaOH , NH_4OH , NH_4HCO_3 , NaHCO_3) [83, 86], органічних основ (моноетаноламін, піридин) [83, 86-88], солей слабких органічних кислот [80, 83].

В літературі наведено опис більш ніж двадцяти модифікацій нітрату вісмуту (III) основного. Сполуці, яка використовується у медицині, раніше [84] приписували склад $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. За даними фірм «Sigma» і «Aldrich» (США), склад сполуки відповідає $4\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{BiO}(\text{OH})$ та $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ відповідно. У реєстрі лікарських засобів Росії даній сполуці приписують склад $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ з розшифровкою, що це суміш BiONO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{BiO}(\text{OH})$ [89]. Однак, рентгенографічні дослідження показують, що препарат є індивідуальною сполукою і являє собою оксогідроксонітрат вісмуту складу $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [83, 90].

За даними [90] катіон сполуки являє собою дві клітиноподібні групи $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]^{5+}$, які симетрично зв'язані двома містковими атомами кисню з аніонами NO_3^- та молекулами води.

Методи отримання деяких основних нітратів вісмуту, які мають важливе значення в процесі гідролізу нітрату вісмуту (Ш), наведено у монографії [91]. Перший продукт гідролізу у формі тонких перламутрових кристалів отримують при додаванні великих об'ємів води до розчину $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ у HNO_3 при значенні рН нижче 1,0, і, за даними рентгеноструктурного дослідження, проведеним Лазарині, йому приписано склад $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [90]. Дана сполука із вмістом (у мольних %): Bi – 68,66; NO_3^- – 19,89; H_2O – 4,0 може бути отримана при кімнатній температурі при розбавленні водою вихідного азотнокислого розчину ($380 \text{ г дм}^{-3} \text{ Bi}$, $110 \text{ г дм}^{-3} \text{ HNO}_3$) при співвідношенні 1:15 (рН 0.7) або при додаванні до вісмутовмісних азотнокислих розчинів лужних реагентів (розчинів NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , NH_3) при кімнатній температурі та величині рН, нижчої за 0.7 [92].

При більш високих значеннях рН у межах 1,0-3,0 первинний продукт гідролізу нітрату вісмуту складу $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ має схильність до подальшого гідролітичного розкладання з утворенням основного нітрату складу $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [90] за реакцією:



Молекулярна маса цієї сполуки – 1749 г/моль.

В роботі [92] визначено умови одержання сполуки складу $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, яка застосовується у медицині при виготовленні лікарських засобів, а також у хімічній промисловості.

Показано, що ефективне очищення вісмуту від домішок металів може бути досягнене при його осадженні з нітратних розчинів у вигляді сполуки складу $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при добавленні води або розчину карбонату амонію при температурі не менш 323 К. На стадії промивання водою ця речовина гідролізує з утворенням сполуки складу $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що дозволяє додатково очищувати вісмут від домішок металів.

Відомо, що оксинітрат вісмуту основний проявляє високу селективність по відношенню до аніонів NO_3^- і F^- , а також характеризується високою сорбційною

ємністю. Проте, оксинітрат вісмуту може бути отриманий лише в вигляді дрібнодисперсного порошку. Тому перспективним напрямком дослідження є отримання композиційних іонообмінних матеріалів на основі гідратованого діоксиду цирконію, що містить в своїй матриці часточки селективного сорбенту оксинітрату вісмуту [93-95].

1.8 Висновки та постановка задач

- В літературі містяться численні відомості про застосування неорганічних та полімерних мембран, які використовують для вилучення домішок з водних розчинів. Але відомі мембрани характеризуються рядом недоліків, які обмежують їх використання в мембранних методах розділення. Так, полімерні мембрани на основі полістиролу мають зарядову селективність, проте схильні до руйнування в агресивних середовищах та до забруднення органічними речовинами, присутніми в розчині. Відомі неорганічні мембрани, характеризуються механічною стійкістю та стійкістю до агресивних середовищ, проте не мають зарядової селективності.
- Показано, що при застосуванні того або іншого модифікатора, який містить частинки певного розміру, можна спрямовано формувати активний шар та надавати неорганічним мембранам певних структурних та функціональних властивостей, таких як мікропористість, зарядова селективність або селективність до тих чи інших іонів. Отримані матеріали можна використовувати як сепаратори в електромембранних процесах розділення.
- Відомі селективні неорганічні мембрани отримують при високих температурах, тому вони не зберігають іонообмінну здатність і використовуються тільки в якості електродів. Інформація про неорганічні іонообмінні мембрани для електродіалізу, тим більше про іонселективні, в літературі практично відсутня, хоча такі матеріали могли б бути використані для електромембранного розділення в агресивних середовищах, у присутності органічних речовин і бактерій, а також при підвищених температурах і в режимі пограничного струму. Відповідно з цим виникає задача синтезу таких мембран, які можуть бути

отримані шляхом модифікування керамічних макропористих матриць частинками гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту.

- Наявні в літературі порометричні дані свідчать про вплив неорганічних частинок на пористу структуру та функціональні властивості неорганічних мембран, що суттєво впливає на сорбційні властивості, забезпечує зарядову селективність та селективність щодо певних іонів. Отже, необхідним є дослідження впливу інкорпорованих частинок на мембрану в результаті модифікування останньої частинками селективної складової.
- Для визначення композитів з оптимальним складом їх складових (гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту) та оптимальною морфологією важливою задачею є встановлення впливу модифікування неорганічної матриці частинками композиту, встановлення закономірностей сорбції HCrO_4^- і F^- аніонів, закономірностей переносу вказаних іонів через пори мембрани. Важливою задачею є застосування композиційних мембран для вилучення HCrO_4^- -аніонів з комбінованих розчинів електродіалізним методом.

РОЗДІЛ 2.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Обґрунтування мети і завдань досліджень

Інтенсивне зростання промислового виробництва і енергетики, освоєння природних ресурсів і розвиток сільського господарства в районах з обмеженими джерелами водопостачання, зростання народонаселення створюють в усьому світі дефіцит прісної води. Водночас бурхливий розвиток промисловості передбачає збільшення обсягів стічних вод, які, у свою чергу, впливають на навколишнє середовище і стан водних басейнів. Тому, проблема розробки ефективних способів видалення токсичних домішок з водних розчинів техногенного та природного походження, а також створення систем замкненого водопостачання залишається вельми актуальною.

Для вирішення цих екологічних проблем широко використовуються мембранні методи розділення, серед яких особливе місце займає електродіаліз. Проте широке впровадження вказаного процесу розділення у промисловість стримується, передусім, низькою хімічною і термічною стійкістю полімерних мембран, особливо аніонообмінних, та їх схильністю до акумулювання органічних домішок, що як правило, присутні в розчинах. З іншого боку, неорганічні мембрани та гранульовані іоніти, такі, наприклад, як гідрофосфат цирконію та гідратовані оксиди багатовалентних металів характеризуються значно більш високою хімічною стабільністю у порівнянні з полімерними іонообмінними матеріалами, а також вибірковістю до іонів важких металів. Однак для них зарядова селективність не притаманна, що унеможливлює їх використання в електромембранних процесах.

Для подолання вказаних труднощів застосовують технології, які дозволяють отримувати композиційні матеріали. Одним із способів, які дозволяють вирішити цю задачу, є інкорпорування наночастинок або їх агрегатів до керамічної матриці. Це призводить до покращення її структурних та функціональних властивостей або навіть

до появи нових, при цьому масове співвідношення активної складової та матриці може бути вельми незначним [96-98].

Для отримання композиційних мембран, селективних щодо аніонів F^- і $HCrO_4^-$, отримували композиційний іоніт на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту. Так, ГДЦ виконує роль сполучної складової композитів: він може бути осаджений із стабільного золю нерозчинних полімеризованих гідроксосполук 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.

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 частинками іонообмінного компонента [71, 79].

2.2 Реактиви і матеріали.

У роботі використовували реактиви кваліфікації «чда», «ос.ч», «х.ч» та «ч». (виробники: «Реахим», ООО «Миранда-С»): $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $BiONO_3$, $NaCl$, KCl , NaF , $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$; HCl , HF , $NaOH$, H_2SO_4 , NH_4OH , HNO_3 , CH_3COOH . Розчини готували на дистильованій воді. Для приготування розчинів $NaOH$, HCl , H_2SO_4 , а також буферних розчинів для рН-метрії використовували стандарт-титри.

2.3 Складові композитів

2.3.1 Гідратований діоксид цирконію

ГДЦ отримували за методикою наведеною в [78]. Процедура синтезу ГДЦ включала наступні стадії:

1. Приготування золю ГДЦ шляхом поступового додавання 1 М NH_4OH до 1 М ZrOCl_2 при інтенсивному перемішуванні. Співвідношення вихідних об'ємів розчинів складало 1:1, температуру реакційної суміші підтримували на рівні 330 К;
2. Кип'ятіння золю на протязі 48 год;
3. Витримування золю на протязі 48 год при 298 К;
4. Активування 100 см^3 золю ультразвуком на протязі 5 хвилин (активування здійснювали за допомогою ультразвукового диспергатора *УЗДН-2Т*);
5. Осадження гідрогелю ГДЦ насиченим розчином NaOH відразу після активації;
6. Промивання осаду дейонізованою водою до зникнення Na^+ в елюаті (вміст Na^+ у розчині визначали за допомогою полум'яного фотометру *ПФМ-У4*);
7. Висушування гідрогелю при 298 К до постійної маси.

2.3.2. Оксинітрат вісмуту

В роботі використовували оксид вісмуту кваліфікації «хч». Вихідний розчин відповідав складу: 400 г/дм³ Bi , 60 г/дм³ HNO_3 . Його отримували розчиненням оксиду в нітратній кислоті з концентрацією 6,0 моль дм³ і перед початком гідролізу розбавляли деіонізованою водою [99]. Гідроліз $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ проводили при розбавленні розчину дейонізованою водою, нагрітою до 333 К (співвідношення об'ємів розчину і води становило 1:1). Продукт, який утворився, одноразово промивали розчином HNO_3 (100 моль дм³), потім – дейонізованою водою до нейтральної реакції і сушили при 373 К. Осад відповідав складу $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [93, 99].

Наважку отриманої речовини розчиняли в концентрованій HClO_4 і визначали вміст Bi фотометричним методом [100]. Встановлено, що в ОНВ вміст вісмуту становить ≈ 72 мас. %.

2.3.3 Суспензія ГДЦ-ОНВ

До наважки ОНВ добавляли 100 см^3 золю ГДЦ, який було отримано за методикою, вказаною вище. Наважку підбирали таким чином, щоб мольне

співвідношення Zr:Bi становило 1:0.5. Таким чином отримували суспензію ОНВ у золі, яку активували ультразвуком на протязі 5 хв.

2.4 Композит ГДЦ-ОНВ

Відразу після активації суспензії, яка містила нерозчинні гідроксокомплекси цирконію та ОНВ, гідрогель осаджували насиченим розчином NaOH. Наступні стадії також були аналогічні етапам 5-7 синтезу гідрогелю ГДЦ.

Для порівняння отримували зразки з різним співвідношенням Zr:Bi (0.2:1; 0.4:1; 0.6:1; 0.8:1 та 1:1.) та різним часом ультразвукової активації (на протязі 1-15 хв.). Ультразвукова активація суспензії призводила до подрібнення часток ОНВ та рівномірного їх розподілення в об'ємі золю. Методика синтезу дозволяє отримувати склоподібні, досить великі за розміром (0.1 – 1 мм) гранули композиційного іоніту.

2.5 Модифікування керамічних мембран іонітом ГДЦ-ОНВ

2.5.1 Керамічні матриці

Вихідні мембрани (інертна керамічна матриця) мали вигляд трубок та пластин та отримувалися за технологією, розробленою спільним українсько-польським підприємством INMA. Характеристики цих мембран за даними виробників наведені в табл. 2.

2.5.2 Синтез композиційних мембран, що включають ГДЦ

Процедура модифікування мембран включала:

1. Кип'ятіння матриці на протязі 1 год у дейонізованій воді;
2. Імпрегнування матриці золем ГДЦ та активація її ультразвуком протягом 5 хв;
3. Осадження гідрогелю ГДЦ у порах 1 М розчином NH_4OH ;
4. Промивання мембран дейонізованою водою до нейтральної реакції рН елюату;
5. Сушіння при 298 К;
6. Термообробку при 423 К на протязі 4 год.

Готували зразки мембран, модифікованих ГДЦ 2- та 7-разово.

Таблиця 2 – Характеристики інертної керамічної матриці

Склад		68% Al_2O_3 + +30 % ZrO_2 + 2 % Y_2O_3
Середній діаметр пор, мкм		0.19
Питома поверхня, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$		4.5-5.0
Трубки	Довжина, мм	200
	Зовнішній діаметр, мм	1.2
	Товщина, мм	1
Пластини	Розмір (мм x мм)	40 x 40
	Товщина (мм)	2.75

2.5.3 Введення композиту ГДЦ-ОНВ до інертної матриці

Синтез мембран включав отримання золю ГДЦ, до якого додавали наважку ОНВ при масовому співвідношенні $\text{Bi} : \text{Zr}$ 0.5:1. Потім в суспензію, яка містила ГДЦ та ОНВ поміщали керамічні матриці і активували ультразвуком протягом 5 хв при 30 кГц за допомогою ультразвукового диспергатора Bandelin, при цьому мембрани знаходилися в контакті із суспензією (рис. 1). Після активації мембрани витримували у суспензії 24 год, промивали дистильованою водою, обробляли 1 М розчином NH_4OH та сушили при 423 К. Для досліджень використовували зразки мембран, модифікованих 2-, 4-, 6- та 7-разово. Після кожного циклу модифікування шар модифікатора, осадженого на поверхні мембрани, видаляли за допомогою ультразвука [101].



Рисунок 1 – Схема модифікування керамічної матриці ГДЦ-ОНВ

2.5.4 Полімерна мембрана

В якості катіонообмінної мембрани для електродіалізу використовували полімерну гомогенну мембрану – *Nafion-117 (DuPont)*, виготовлену на основі перфторованого полімеру, який містить сульфогрупи. У відповідності з даними виробника, товщина мембрани становила 1.8×10^{-4} м, іонообмінна ємність (Na^+) – 1 моль кг^{-1} , вміст води у набряклій мембрані – 38 %.

2.6 Характеризація композитних сорбентів та мембран

2.6.1 Склад композитів

Для вивчення отриманих матеріалів застосовано методи рентген-флуоресцентного (визначення хімічного складу), рентгенофазового аналізу (оцінка фазового складу), ІЧ-спектроскопії (ідентифікація функціональних груп) та термогравіметрії (оцінка стану води). Також проводили хімічний аналіз сорбентів: наважки отриманих матеріалів розчиняли в H_2SO_4 (конц.) при нагріванні. Вміст Zr й

Ві у розчині визначали атомно-абсорбційним методом (спектрометр “*PUY UNICAM SP 9*”) [101-107].

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі *ДРОН-3 (Буревестник, РФ)* з мідним анодом (CuK_α -випромінювання), вольфрамовим катодом, та нікелевим фільтром. Вимірювання проводили в інтервалі $2\theta = 10\text{-}90^\circ$ із кроком 0.01° . Передпідготовка включала подрібнення зразку та його наклеювання на пласку скляну підложку.

Дослідження зразків методом ІЧ спектроскопії проводили в області $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ на спектрофотометрі *FT-IR Perkin Elmer Spectrum* із використанням йодиду цезію в якості внутрішнього стандарту. Підготовка зразків включала розтирання, змішування з KBr у співвідношенні 1:300 та пресування таблеток. Спектри композитів порівнювали з індивідуальними сполуками ОНВ та ГДЦ [108].

Флуоресцентні спектри реєстрували на флуоресцентному спектрофотометрі *Hitachi MPF-4* з ксеноновою лампою 150 W в області 200 - 900 нм в кварцевих кюветах.

Для термогравіметричного аналізу синтезованих композитів використано прилад *Derivatograph Q-1500 D system* у температурному діапазоні температур 293 – 1073 K зі швидкістю нагріву 5 град/хв [101]. За отриманими результатами встановлено температурний інтервал видалення вільної та зв'язаної води зі зразків композиційних матеріалів.

2.6.2 Скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія

Для дослідження морфології зразків використовували методи просвічуючої та скануючої електронної мікроскопії.

СЕМ-зображення поперечного розрізу мембран отримували за допомогою скануючого електронного мікроскопу *JEOL JSM 6700 F*. Перед спостереженнями на поверхню наносили шар платини при 3 Па за допомогою пристрою *Auto fine coater*. Зразок фіксували на скляній підложці двосторонньою клейкою стрічкою.

Спостереження проводили за умов вакууму, який створювався на протязі 10 хв., напруга – 20кВ, робоча відстань – 3-6 мм, зондовий струм – 1-20 пА.

ТЕМ-зображення композиційних матеріалів одержували за допомогою трансмісійного мікроскопу *JEOL JEM 1230*. Зразки попередньо подрібнювали, у випадку мембрани – її поверхню очищали від дрібних частинок ультразвуковою активацією (30 кГц) із використанням диспергатору *Bandelin*. Зразки фіксували у вигляді тонкої плівки на мідній підложці. Спостереження проводили при напрузі 120 кВ.

2.6.3 Порометричні вимірювання

Поверхню індивідуальних неорганічних іонітів та трубчастих мембран досліджували за методом БЕТ при десорбції азоту, а також методом еталонно-контактної порометрії.

Зразки плоских композиційних мембран досліджували методом еталонної контактної порометрії аналогічно [102-104]. Використовували методику для сипучих речовин із застосуванням керамічних пористих еталонів. Попередньо еталони вакуумували при 353 К. Перед вимірюванням зразки вакуумували при 453 К, в якості робочої рідини використовували октан. Контакт між зразком та еталонами забезпечували тиском 0.1 МПа.

Для порівняння використовували метод теплової десорбції азоту із застосуванням приладу Tristar Micrometrics. Попередню підготовку зразків до аналізу проводили аналогічним способом.

2.7 Функціональні властивості дисперсних композитів

2.7.1 Визначення сорбційної ємності

Сорбційну ємність дисперсних сорбентів за іонами Cl^- та F^- визначали наступним чином. До серії наважок досліджуваного зразку додавали 0.1 М розчин NaCl або NaF, який підкислювали відповідно HCl або HF. Розчини солей також підлужували NaOH [105]. Концентрацію Cl^- та F^- у розчині після настання рівноваги

(через 48 год.) визначали іон селективними електродами з використанням іономіру І-160М.

Сорбційну ємність розраховували за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (1)$$

де C_0 та C – концентрація Cl^- та F^- у розчині до та після сорбції, V – об'єм розчину, m – маса наважки.

Повну аніонообмінну ємність мембран визначали наступним чином [106]. Наважку зразку (2-3 г) витримували у 50 см³ 0.1 М HCl на протязі 24 г. Далі зразки промивали дейонізованою водою та обробляли 50 см³ 0.1 М NaOH. Вміст іонів Cl^- в елюаті визначали шляхом потенціометричного титрування з використанням розчину AgNO₃. Елюат попередньо підкислювали 0.1 М H₂SO₄. Вимірювання іонів Cl^- визначали потенціометричним методом з використанням іономеру І-160М та іонселективних електродів ЕЛІС-131Cl і ЕЛІС-131F.

2.7.2 Вивчення швидкості десорбції

Отримані зразки композиту розсіювали і відбирали фракцію 0.65-0.85 мм. Сорбенти переводили до аніонзаміщеної форми при обробці їх розчином K₂Cr₂O₇, який містив 10 моль дм³ Cr (VI), на протязі 2 діб. Насичені зразки промивали дейонізованою водою. Для дослідження кінетики використовували метод обмеженого об'єму. Співвідношення маса сорбенту: об'єм розчину (0.1 М NaOH) складало 1:100. Розчин інтенсивно перемішували і через певні проміжки часу відбирали проби розчину (2 см³). Вміст десорбованого компонента у розчині визначали за допомогою спектрофотометру *Shimadzu UV-mini 1240* при 370 нм [101].

2.7.3 Селективність композиційних сорбентів до іонів HCrO₄⁻

Наважку сорбенту переводили в SO₄-форму шляхом обробки 0.1 М розчином H₂SO₄ у статичних умовах. Потім сорбент відокремлювали від розчину, промивали дейонізованою водою й обробляли розчином, виготовленим з K₂Cr₂O₇, який містив

100 моль $\text{дм}^3 \text{Cr (VI)}$. По завершенні цього періоду сорбент промивали дейонізованою водою та обробляли 0.1 М розчином NaOH. В усіх випадках співвідношення маса сорбенту: об'єм розчину складало 1:100, а час контакту - 48 годин. У рівноважному лужному розчині визначали вміст SO_4^{2-} та HCrO_4^- , а у розчині біхромату – вміст SO_4^{2-} [101].

2.8 Функціональні властивості мембран

2.8.1 Вимірювання мембранного потенціалу трубчатих мембран

Зарядову селективність мембран (здатність попускати іони того або іншого знаку заряду) оцінювали методом виміру електрорушійної сили концентраційного елементу, який складався із двох розчинів електролітів (NaCl або HCl), розділених мембраною і двох хлорсрібних електродів (рис. 2).

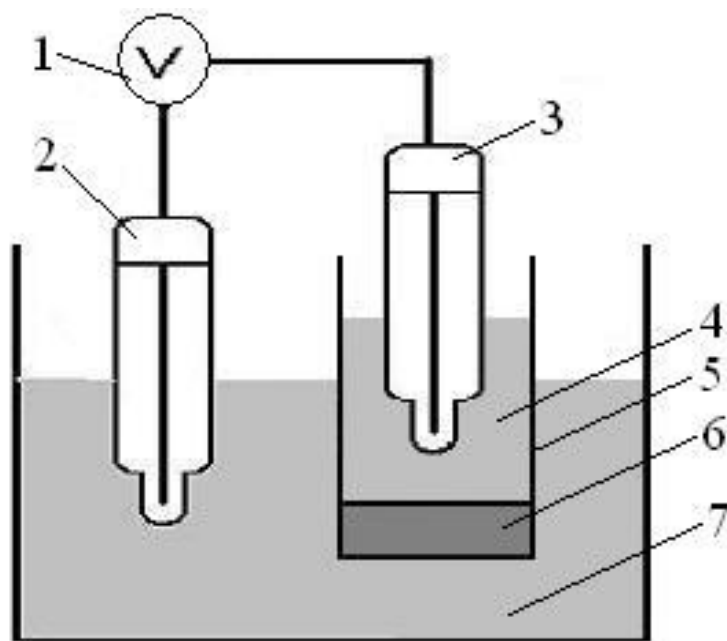


Рисунок 2 – Схема концентраційного елементу для вимірювання мембранного потенціалу: 1 - вольтметр; 2,3 - Ag/ AgCl електроди;
4 - внутрішній розчин, 5 – мембрана; 6 - пробка; 7 - зовнішній розчин.

Трубку вертикально розташовували у менш концентрованому розчині (зовнішній розчин) таким чином, щоб мембрана знаходилася у рідині, а другий отвір – над її поверхнею. Пробка запобігала змішуванню розчинів по обидві сторони мембрани. Електроди занурювали у зовнішній та внутрішній розчини.

Вимірювання проводили з використанням іономіру ЕВ-74 при перемиканні його в режим міллівольтметра.

2.8.2 Вимірювання мембранного потенціалу плоских мембран

Установка включала двокамерну комірку, відділення якої були розділені мембраною, 2 рідинні ланцюги, по яких подавалися розчини, хлорсрібні електроди, високоомний вольтметр *B7-34/A*. Площа поперечного перерізу кожного з відділень (ефективна площа мембрани) становила $6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ ($2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ по ширині та $3 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ по висоті комірки).

Через відділення комірки циркулювали розчини HCl (0.01 М – через одне відділення, концентрацію розчину у другому відділенні варіювали від 0.015 до 0.1 М). Розчини термостатували при 293-313 К. Циркуляцію здійснювали за допомогою багатоходового перистальтичного насосу *Zalimp PP 2-15*.

2.8.3. Вольт-амперні вимірювання

Для вольт-амперних вимірювань використовували комірку, описану вище, у відділеннях якої розташовували платинові електроди. Схему установки наведено на рис. 3.

Через електродні відділення циркулювали термостатовані розчини рівної концентрації, склад яких наведено у кожному конкретному випадку. Поляризацію здійснювали за допомогою джерела струму *B5-49*, напругу на комірці контролювали вольтметром *B7-34/A*, а силу струму – мультиметром *Щ-4311*. По обидві сторони мембрани розташовувалися хлорсрібні електроди порівняння. Різницю потенціалів між хлор срібними електродами фіксували за допомогою другого вольтметра *B7-34/A*.

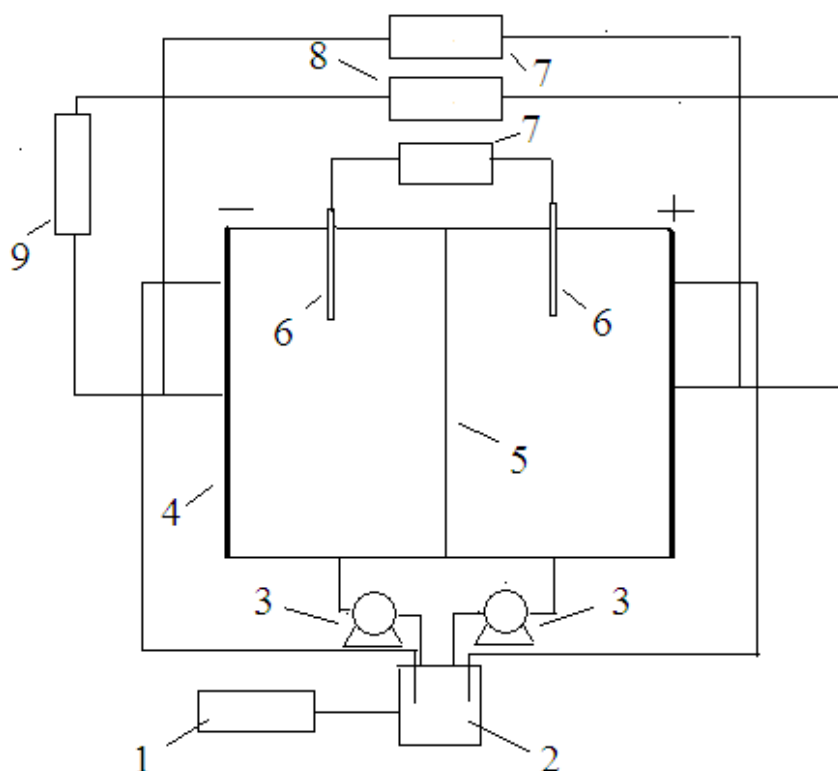


Рисунок 3 – Установка для вольтамперометрії мембран:

- 1 – термостат, 2 – ємність із розчином, 3 – перистальтичні насоси,
 4 – комірка, 5 – мембрана, 6 – хлорсрібні електроди,
 7 – вольтметри, 8 – джерело струму, 9 – амперметр.

Вольтамперна крива являла собою залежність густини струму від різниці потенціалів між двома срібними електродами.

2.8.4 Імпедансні вимірювання

Для визначення електропровідності системи мембрана-розчин використовували комірку, описану вище. Через електродні відділення циркулювали термостатовані розчини, склад яких вказано у кожному конкретному випадку. Вимірювання здійснювали за допомогою імпедансної системи Autolab в інтервалі $10^2 \div 10^6$ Гц. Опір системи визначали за положенням широкого плато на частотній (f) залежності дійсної складової адмітансу, Y' . Перед початком експерименту мембрану урівноважували із розчином, концентрацію якого збільшували після кожної серії вимірювань (рис. 4).

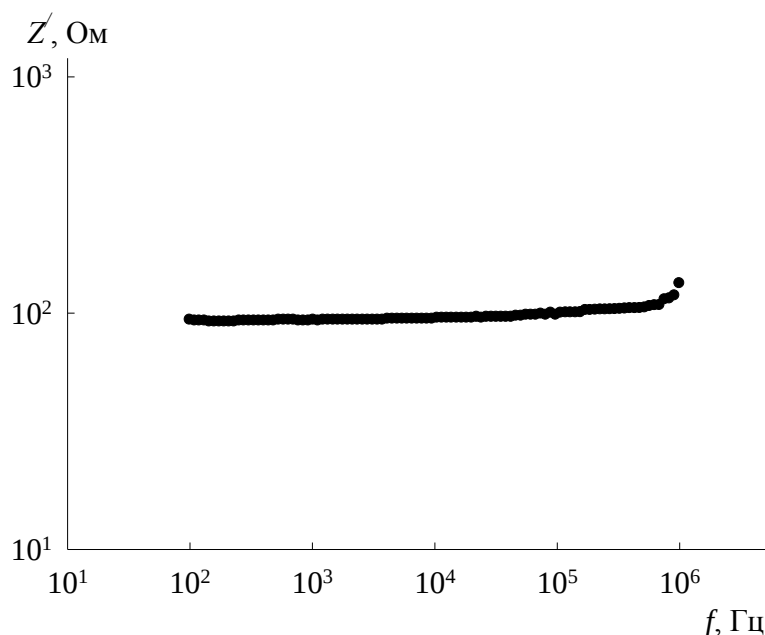


Рисунок 4 – Типовий спектр імпедансу для системи мембрана-розчин.

2.9 Електродіаліз за участю неорганічних мембран

2.9.1 Електродіалізне вилучення іонів HCrO_4^-

Експериментальна установка складалася із трикамерної електродіалізної комірки, трьох незалежних рідинних ланцюгів, джерела струму та вимірювальних приладів (рис. 5).

Між електродними камерами знаходилося третє відділення (камера знесолення). Електродні камери відділялися від камери знесолення мембранами: катіонообмінною *Nafion-117* та аніонообмінною композиційною неорганічною, яка містила ГДЦ або двокомпонентний модифікатор ГДЦ-ОНВ.

Електродні відділення були заповнені 0.1 М розчином H_2SO_4 . В дослідженому інтервалі густини струму здійснювався перенос аніонів HCrO_4^- , а також сульфат-аніонів через неорганічну мембрану до анодного відділення, а H^+ , K^+ , Ni^{2+} і Cu^{2+} – через полімерну до катодного. Силу струму контролювали за допомогою мультиметру *Щ-4311*, а напругу – за допомогою вольтметру *B7-34/A*. Величину рН розчинів, які утворювалися у відділенні знесолення, реєстрували за допомогою рН-метру *I-160M*. Подачу розчинів здійснювали за допомогою перистальтичних насосів: багатогодового *Zalimp PP 2-15* та одноходового *НП-1М* [106, 107].

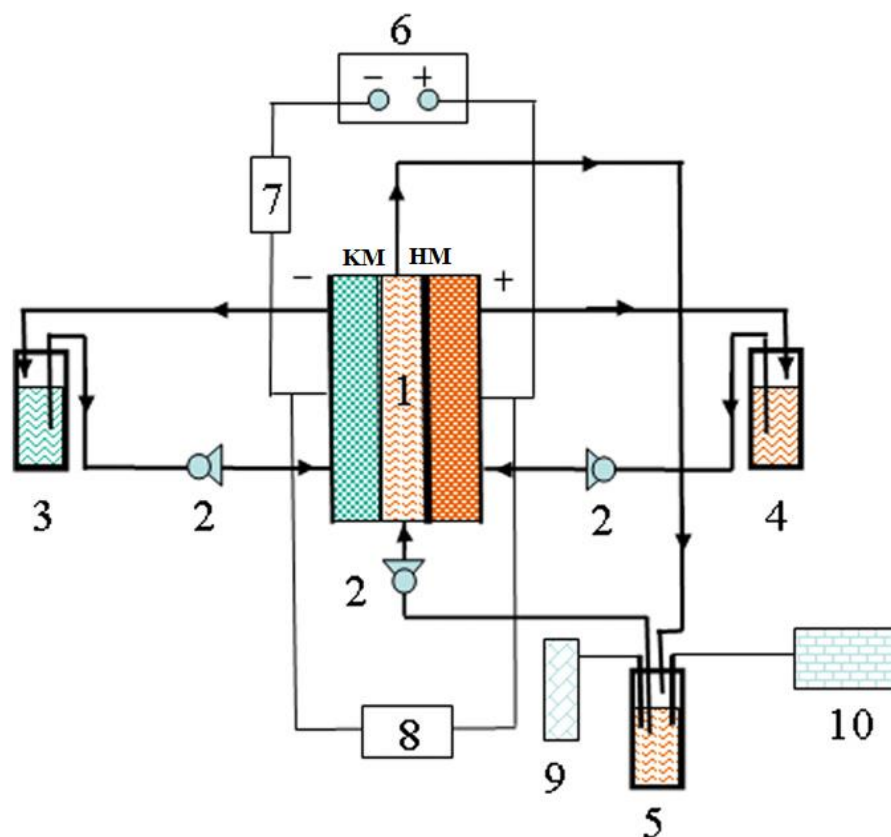
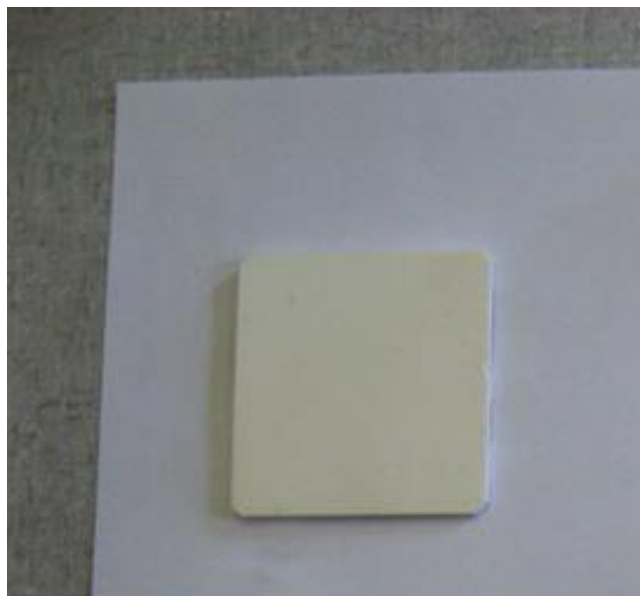
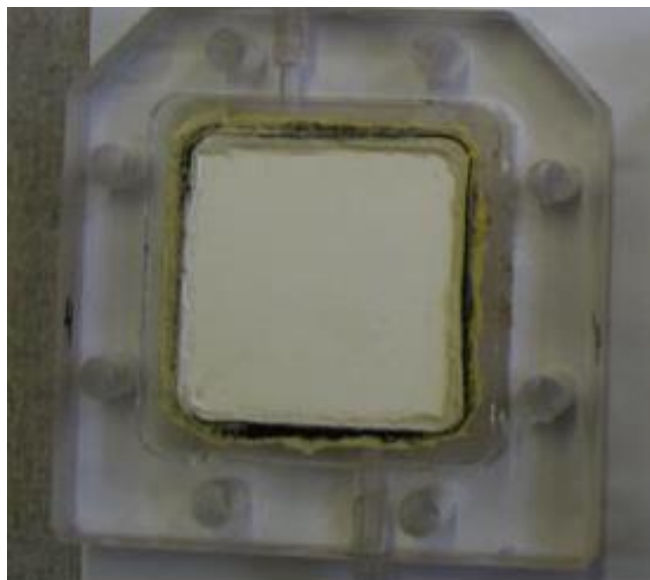


Рисунок 5 – Схема експериментальної установки: електродіалізна комірка (1, КМ-катионообмінна мембрана, НМ - неорганічна мембрана), перистальтичні насоси (2), катодний резервуар (3), анодний резервуар (4), посудина, наповнена очищеним розчином (5), джерело струму (6), амперметр (7), вольтметр (8), рН-метр (9), кондуктометр (10).

Електроди були виготовлені з платинованого титану, між відділеннями розташовували мембрану. Загальна площа мембран складала $16 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ (рис. 6), ефективна площа – $6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, відстань між мембранами – 1 см, а відстань від мембрани до електроду складала 1.4 см. Електродіалізне розділення проводили у гальваностатичному режимі за допомогою джерела струму В5-49 при варіюванні густини струму в інтервалі $6\text{-}80 \text{ А м}^{-2}$, тобто за умов, які забезпечують перенос іонів через мембрану. Концентрація аніонів HCrO_4^- у розчині, який готували з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, становила 0.1 М, а NiSO_4 та CuSO_4 – 0.01 М, рН вихідного розчину корегували до 2 сульфатною кислотою.



а



б

Рисунок 6 – Композиційна мембрана до (а) та після (б) електродіалізу

2.9.2 Електродіалазне розділення іонів Cl^- і F^- .

Для розділення використовували чотирьохкамерну електродіалізну комірку, конструкція якої відповідала схемі: катодне відділення (відділення концентрування) – полімерна катіонобмінна мембрана – відділення знесолення – неорганічна

композиційна мембрана – відділення концентрування – полімерна катіонообмінна мембрана – анодне відділення.

Для розділення комбінованих розчинів, які містили іони Cl^- і F^- використовували немодифіковану мембрану, мембрані модифіковані тільки ГДЦ та модифіковані композитом ГДЦ-ОНВ із різним вмістом останнього. Сумарна концентрація солей становила 1-100 моль дм^3 при співвідношенні концентрацій NaF та NaCl 1:1.

Електродіалізне розділення проводили у гальваностатичному режимі при варіюванні густини струму в інтервалі 6-80 А м^{-2} та варіюванні складу комбінованого розчину.

2.10 Висновки до розділу 2

- Розроблено методику синтезу композиційних сорбентів, яка передбачає введення наночасток високоселективної складової (ОНВ) до іонообмінної матриці (ГДЦ) та показано, що отримані композити можна використовувати для модифікування керамічних мембран з метою надання останнім певних функціональних властивостей.
- Розроблено спосіб отримання неорганічних композиційних мембран шляхом модифікування неорганічної керамічної матриці композитом ГДЦ-ОНВ. Керамічна матриця надає модифікованій мембрані механічної міцності, стійкості до агресивних середовищ та забезпечує достатню електропровідність, необхідну для проведення процесу електродіалізу.
- Розроблено способи регулювання розмірів частинок неорганічного модифікатору у фазі керамічної матриці, які полягають в ультразвуковій активації суспензії оксинітрату вісмуту у золі гідратованого діоксиду цирконію, що призводить до зменшення частинок суспензії і робить можливим їх введення у пори неорганічної матриці.

РОЗДІЛ 3

ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТІВ – ПОТЕНЦІЙНИХ МОДИФІКАТОРІВ МЕМБРАН

В розділі показано, що умови синтезу композитів, особливо на стадії сушіння та термообробки суттєво впливають на їх склад та морфологію. Ці фактори також впливають на функціональні характеристики отриманих матеріалів, такі як швидкість сорбції, сорбційна спроможність та селективність. Формування активного шару в порах мембран сприяє розвитку вторинної пористості за рахунок осадження модифікатору в порах матриці. Пористість визначається розмірами його частинок та щільністю їх упаковки. В залежності від способу формування активного шару, розмір частинок модифікатору може варіюватися. Таким чином, при контролюванні цього параметру можна спрямовано регулювати розділову здатність мембран. Для забезпечення вузького інтервалу розміру пор в активному шарі необхідною є розробка способів отримання модифікатору із відповідним розміром частинок, селективного до тих або інших іонів.

3.1 ІЧ-спектроскопія та термогравіметрія

Згідно літературним даним [108], розчин ZrOCl_2 містить полімерні катіонні форми цирконію, основною одиницею яких є тетрамерний комплекс, який приблизно відповідає складу $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ (рис. 7). Із зміною концентрації розчину та рН ці комплекси можуть утворювати полімери різної молекулярної маси за рахунок водневих зв'язків і, за відповідних умов, місткових $\text{Zr}-\text{O}(\text{H})-\text{Zr}$. Ці зв'язки не є міцними внаслідок стеричного фактору и легко руйнуються під впливом кислоти або лугу, а також при підвищенні температури розчину.

При переході розчину у золь цирконій утворює нерозчинні у води комплекси приблизного складу $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_8]$. На відміну від розчинних гідроксокомплексів, у найближчому оточенні цирконію превалюють гідроксильні групи. Полімеризація стає необоротною при поліконденсації гідроксильних груп, що відбувається при термічній обробці золю (рис. 8). Поліконденсація (утворення зв'язків $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$)

призводить до формування щільно упакованих частинок ZrO_2 , на поверхні яких локалізовані функціональні групи $-\text{OH}$.

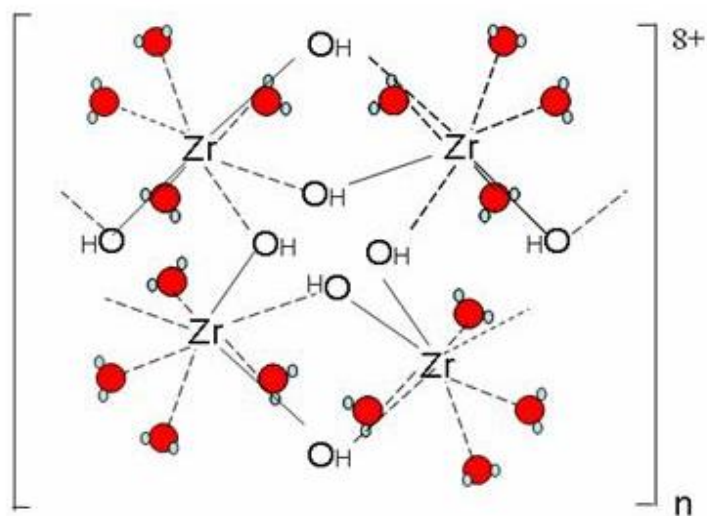


Рисунок 7 – Гідроксокомплекси цирконію у розчині (H_2O).

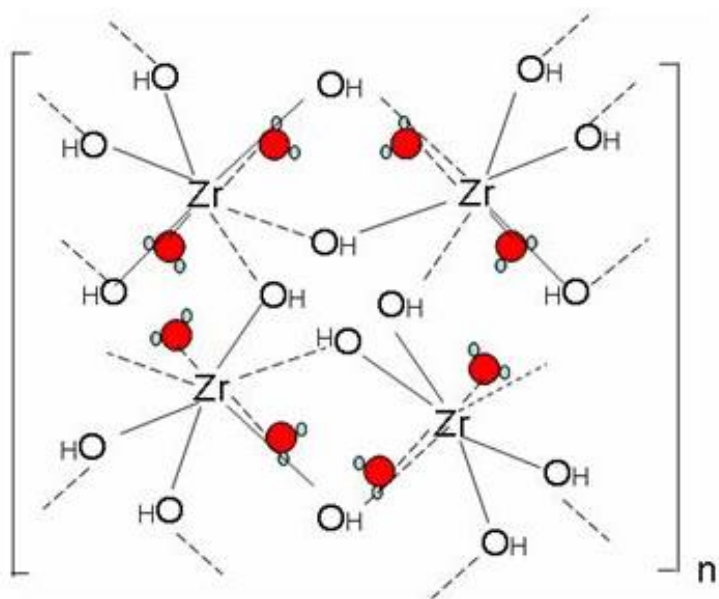
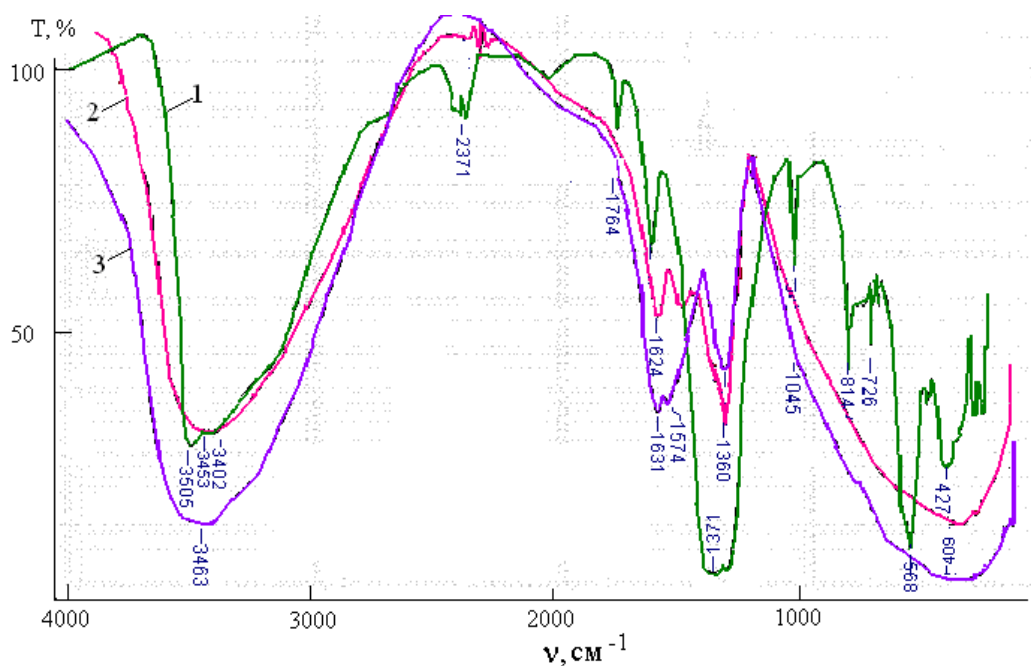


Рисунок 8 – Гідроксокомплекси цирконію у золі (H_2O).

Композит отримували, таким чином, щоб розмір його частинок відповідав розмірам частинок гідроксокомплексу цирконію у золі. Для цього використовували активацію суспензії ультразвуком.

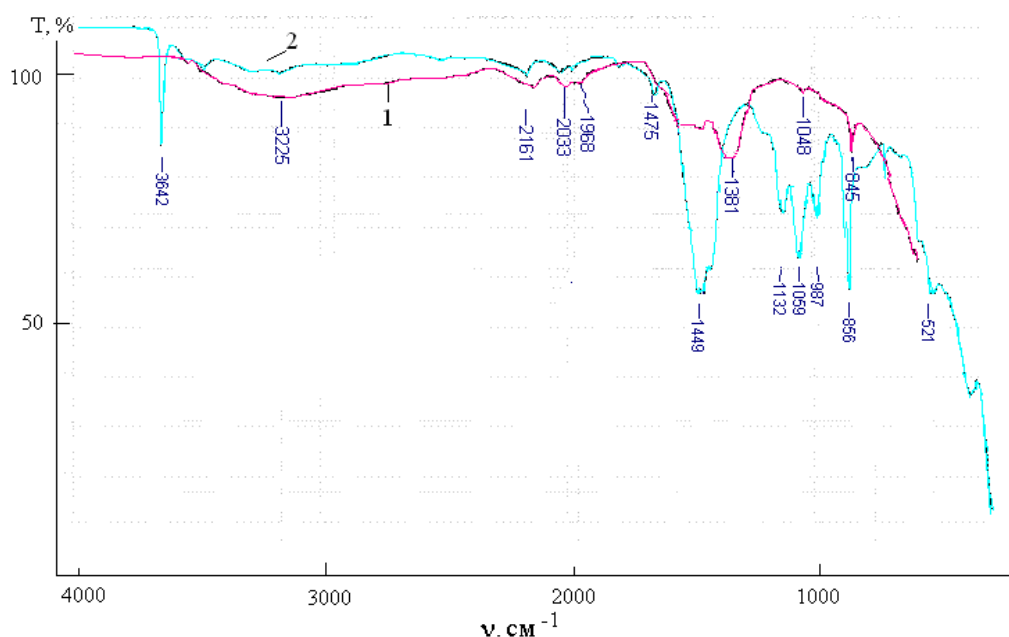
На рис. 9а наведені спектри композиту в порівнянні з індивідуальними сполуками ОНВ та ГДЦ. В спектрах індивідуальних сполук ОНВ в області 1400-700 cm^{-1} спостерігаються смуги, характерні для нітрат-іонів [109].

Можна виділити смуги з ν_1 (1040 и 1030 cm^{-1}), характерні для вільного NO_3^- -іону (810 cm^{-1}), (725 cm^{-1}), а також дуже інтенсивну смугу з декількома максимумами в інтервалі 1420-1290 cm^{-1} , що відповідає валентному антисиметричному коливанню ν_3 вільного нітрат-йону. Широку дифузійну смугу поглинання нижче 3600 cm^{-1} слід віднести до валентних коливань кристалізаційної води і OH^- -груп, утворюючих водневі зв'язки. Деформаційним коливанням молекул кристалізаційної води відповідає смуга при 1620 cm^{-1} . Інтенсивна смуга з максимумами при 600 і 565 cm^{-1} може бути віднесена до віялових коливань молекул води [110]. Смуги поглинання в області нижче 700 cm^{-1} відповідають коливанням зв'язків Bi-OH и Bi-O , а смуга з максимумом при 485 cm^{-1} може бути віднесена до валентних коливань зв'язку Bi-O [111].



а

Рисунок 9 – ІЧ-спектри: а - ОНВ (1), ГДЦ (2) та композита (3); б - композита (1) та механічної суміші ГДЦ й ОНВ (2).



б

Рисунок 9 – Продовження.

Для зразків ГДЦ можна виділити чіткі смуги в інтервалі $1620 - 1640 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають деформаційним коливанням молекул води, а в інтервалі $3400-3470 \text{ cm}^{-1}$ викликані валентними коливаннями ОН-груп [101].

ІЧ-спектри в області $540-1570 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до деформаційних коливань Zr-O-H. Слабка смуга в інтервалах $425-470 \text{ cm}^{-1}$ відповідає валентним коливанням Zr-O. Зсув смуг поглинання, що характерні для валентних коливань ізолюваних ОН-груп ($3750-3500 \text{ cm}^{-1}$) в області більш низьких частот ($3700-2500 \text{ cm}^{-1}$) вказує на значний водневий зв'язок в індивідуальному гідроксиді цирконію. Зсув валентних коливань Zr-O в область $425-470 \text{ cm}^{-1}$ в низькочастотну область та наявність смуг в районі 800, 1025 cm^{-1} свідчить про факт реалізації зв'язку Me-O-Me. (рис. 9б).

Виходячи з цих міркувань, а також порівнюючи ІЧ-спектри, що отримані для простої механічної суміші ГДЦ й ОНВ (рис. 9), з ІЧ-спектрами композита ГДЦ-ОНВ, можна зробити припущення, що отримані матеріали є не механічними сумішами індивідуальних сполук, а складними полімерними неорганічними композитами. ІЧ-спектри нанокompозитів в залежності від співвідношення Zr : Ві та часу

ультразвукової активації проявляють ідентичний характер. Смуги поглинання, типові для цих сполук, не мають значних зсувів. Характерною відмінністю спектрів є зміна інтенсивності поглинання та деяке їх згладжування.

Термогравіметричним аналізом визначено кількість води різної природи, яка міститься в композитах, та визначено температурний інтервал використання композитних матеріалів. Згідно з даними ТГА, для зразків з різним вмістом ОНВ було встановлено, що вільна вода втрачається в температурному діапазоні від 40 до 150 °C (що відповідає ендопікам), адсорбційна при 170 °C, а конституційна при 300° C. Слід зазначити, що починаючи з температури 150 °C видалення структурної води супроводжується конденсацією функціональних ОН-груп. Однак у вказаному інтервалі температур вплив цього процесу незначний, так як втрата маси становила тільки 2.5% [101, 109].

3.2 Вплив ультразвукової активації на розмір частинок суспензії оксинітрату вісмуту

Методом динамічного лазерного світлорозсіювання було виявлено розподіл частинок за радіусом для ОНВ та ГДЦ. Рис. 10 ілюструє розподіл частинок золю ГДЦ, ОНВ та суспензії ОНВ в золі після активації за радіусами (r). Мінімальний розмір частинок вихідного золю становить 3 нм, а максимальний – 600 нм. На кривій розподілу простежуються два максимуми, перший з яких відповідає 30, а другий – 400 нм. Після ультразвукової активації перший максимум зсувається у бік більших значень r і виявляється у вигляді передпліччя. Інтенсивність другого максимуму (600 нм), навпаки, зростає, при цьому максимум зсувається у бік більших значень r . Це свідчить про агрегацію частинок у золі, вірогідно, менші частинки акумулюються навколо більших. Таку структуру можна формально віднести до типу ядро-оболонка, де роль ядра відіграють великі частинки, радіус яких досягає величини порядку 100 нм, а оболонки – частинки радіусом порядку 1-10 нм. Отже, ультразвукова обробка суспензії призводить до зменшення інтервалу радіусу частинок з однієї сторони та до їх агрегації – з іншої.

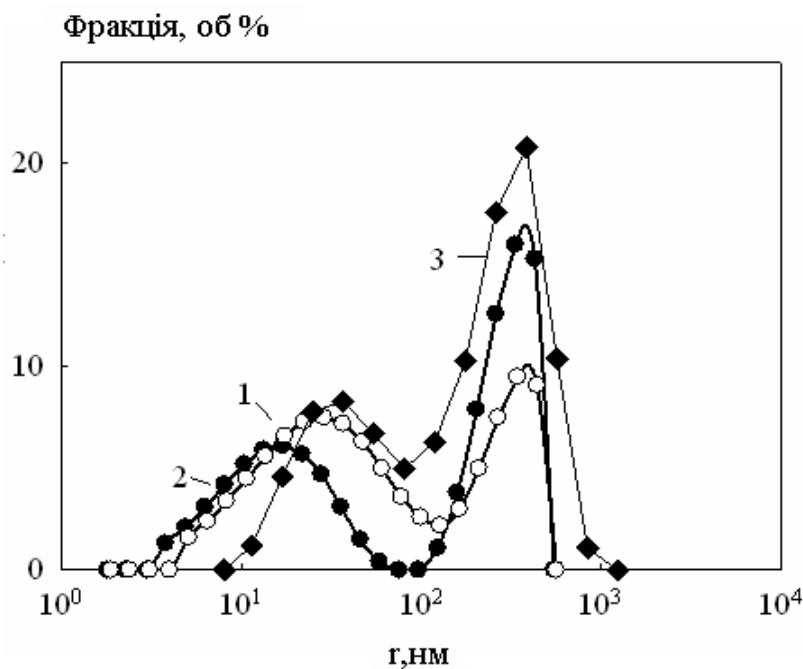


Рисунок 10 – Розподіл частинок за радіусами для:
золю ГДЦ (1), суспензії ОНВ (2), суспензії ОНВ у золі (3).

Ультразвукова активація ОНВ призводить до формування частинок, мінімальний радіус яких становить 8 нм. У суспензії домінують частинки радіусом 50 та 500 нм [107].

3.3 Морфологія дисперсних композитів за даними порометричного аналізу та електронної мікроскопії

Для вивчення морфології композиту були проведенні порометричні дослідження. У табл. 3 наведені деякі характеристики іонітів. Метод синтезу ГДЦ, що включає трансформацію золь-гідрогель-ксерогель, дозволяє отримувати частинки такого ж розміру, як і гранули смол, що виробляються у промисловому масштабі. Як було встановлено методом оптичної мікроскопії, форма частинок ГДЦ близька до сферичної. ОНВ можна віднести до порошкоподібних матеріалів, форма частинок близька до сферичної та циліндричної. Композиційний іоніт, який містив ГДЦ та ОНВ, було отримано у вигляді сферичних гранул, розмір яких становив 0.1-1 мм.

Таблиця 3 – Характеристики іонітів

Зразок	Розмір частинок (мм)	Мольне Співвідношення Zr:Bi	Повна обмінна ємність (Cl ⁻), моль кг ⁻¹	S, м ² г ⁻¹	r, нм
ГДЦ	0.10-1.00	-	1400	195	2.5
ОНВ	0.01-0.07	-	750	15	16.5
ГДЦ, ОНВ	0.10-1.00	1:0.45	850	240	2.3

Як свідчать дані ТЕМ мікроскопії (рис. 11-13), ГДЦ може бути віднесений до наноматеріалів: частинки, розмір яких менше 10 нм, формують агрегати ($\approx 20-50$) нм. Частинки ОНВ утворюють більш великі агрегати ≈ 50 нм.

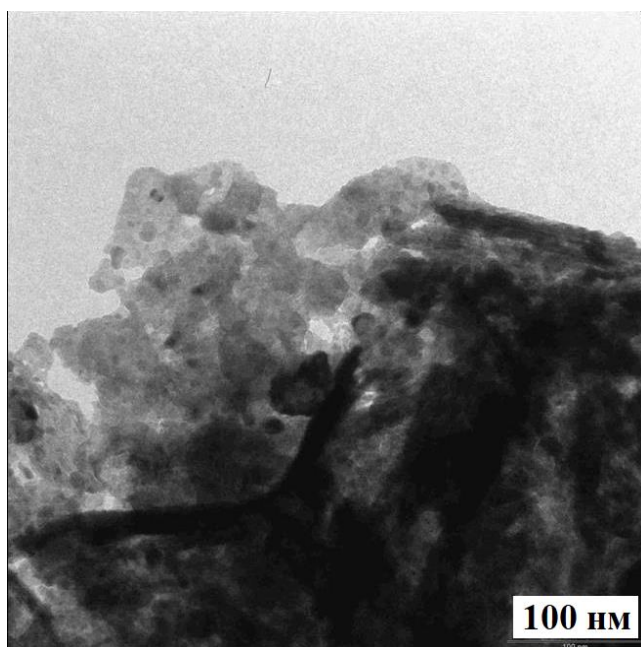


Рисунок 11 – ТЕМ зображення ОНВ.

Структура ГДЦ є більш пухкою у порівнянні з ОНВ: наночастинки помітні на відстані ≈ 400 нм від периферії гранули.

Водночас на мікрофотографії ОНВ частинки та їх агрегати можна ідентифікувати на відстані ≈ 150 нм від периферії. У композиційному йоніті сферичні частинки ОНВ (1-3 нм) достатньо рівномірно розподілені в об'ємі ГДЦ. Мольне співвідношення Zr:Bi було дещо менше розрахованого внаслідок того, що ультразвукова активація не забезпечувала повний перехід порошку ОНВ у суспензію.

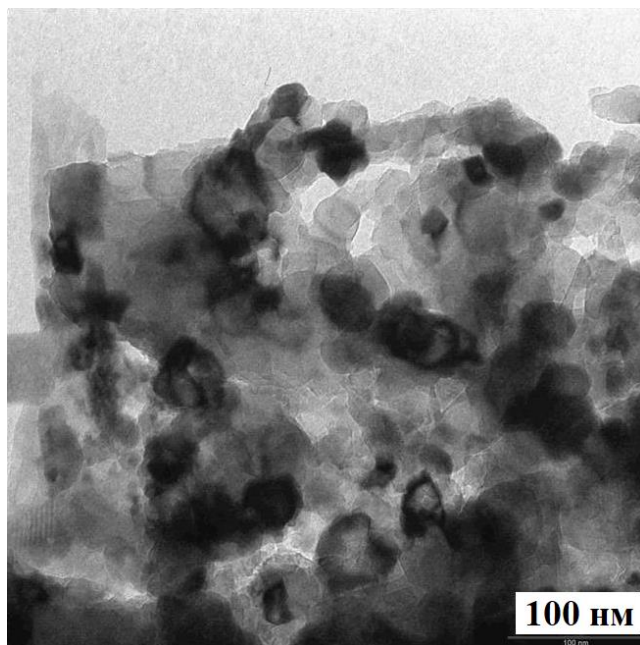


Рисунок 12 – ТЕМ зображення ГДЦ.

Питома поверхня (S) ОНВ на порядок менше такої для ГДЦ, введення ОНВ до ГДЦ призводить до зменшення поверхні у порівнянні з немодифікованим ГДЦ. Підтвердженням цього припущення є дані табл. 3: питома поверхня ГДЦ на порядок перевищує таку для ОНВ. Таким чином, сорбція на ГДЦ відбувається, в основному, в об'ємі гранул, а на ОНВ – на поверхні. Розміри складових частинок, формуючих структуру, визначають й ефективний розмір пор: для ОНВ превалюючими є

макропори, для ГДЦ – мезопори. Інкоровані до ГДЦ частинки ОНВ, форма яких є близькою до глобулярної, простежуються на ТЕМ-зображенні (рис. 13).

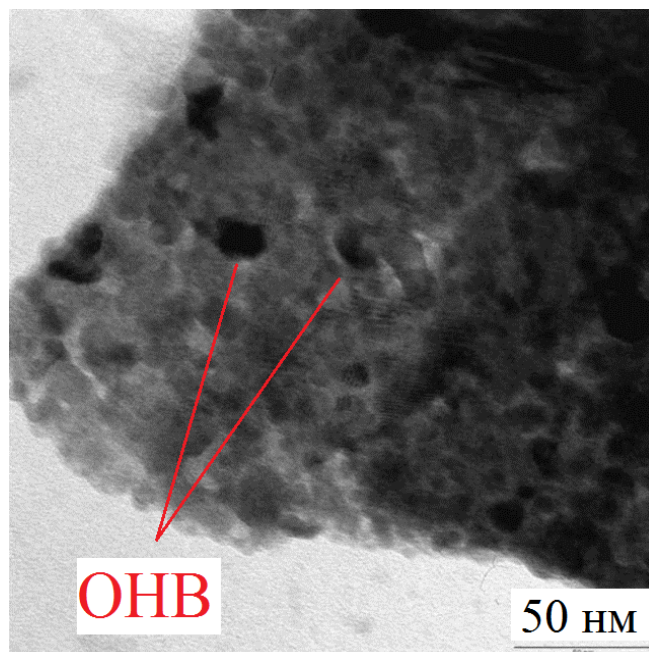


Рисунок 13 – ТЕМ зображення композиту ГДЦ-ОНВ.

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) [107].

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 зоєм (табл. 3). Рис. 14 і 15 ілюструють диференціальні криві розподілення пор за радіусами для ОНВ та ГДЦ відповідно.

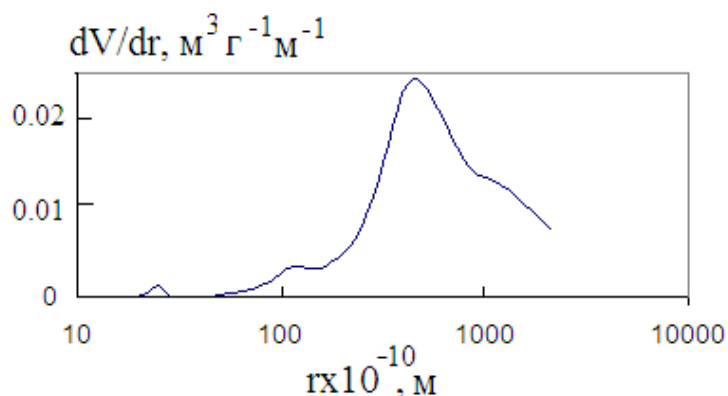


Рисунок 14 – Диференціальна крива розподілу пор за радіусами для ОНВ.

На кривих для ГДЦ спостерігається вузький пік, що свідчить про рівномірність розподілу наночастинок однакового розміру в об'ємі матеріалу.

Водночас, для ОНВ пік достатньо широкий, що свідчить про те, що на поверхні гранул зосереджені наночастки, розмір яких знаходиться у відносно великому інтервалі.

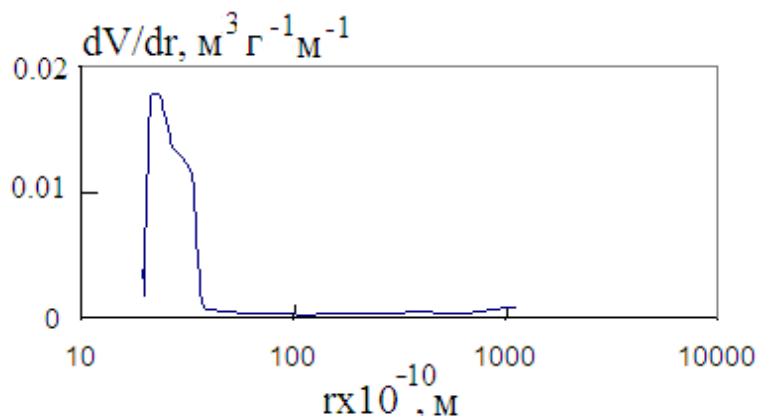


Рисунок 15 – Диференціальна крива розподілу пор за радіусами для ГДЦ.

Мікрофотографії зразків, які підлягали активації на протязі різного проміжку часу на стадії золю, наведені на рис. 16 і 17.

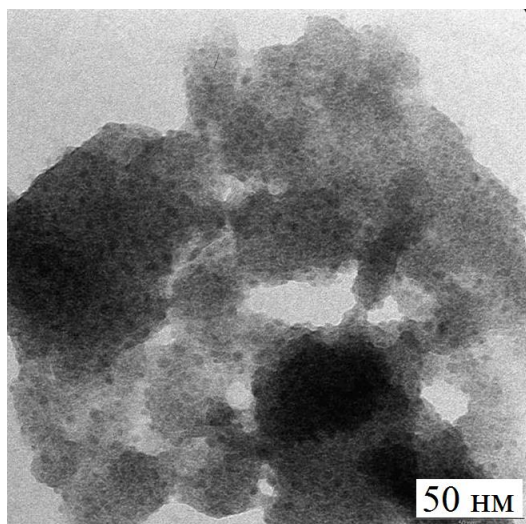


Рисунок 16 – ТЕМ мікрофотографії зразку композиту ГДЦ-ОНВ. Час активації – 3 хв.

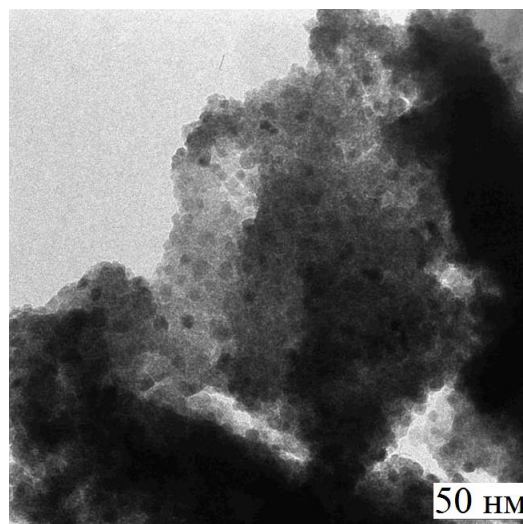


Рисунок 17 – ТЕМ мікрофотографії зразку композиту ГДЦ-ОНВ. Час активації – 10 хв.

Видно, що із збільшенням часу активації розмір часток, формуючих структуру, зростає (рис. 18). Мінімальний розмір часток становить орієнтовно 10 (1 хв.), 50 (3-5 хв.), 150 (10 хв.) та > 150 (15 хв.) нм. Проте видно, що великі частки є агрегатами наночасток розміром 10-50 нм. Із збільшенням часу активації зменшується питома поверхня зразків та зростає ефективний радіус пор (табл. 4).

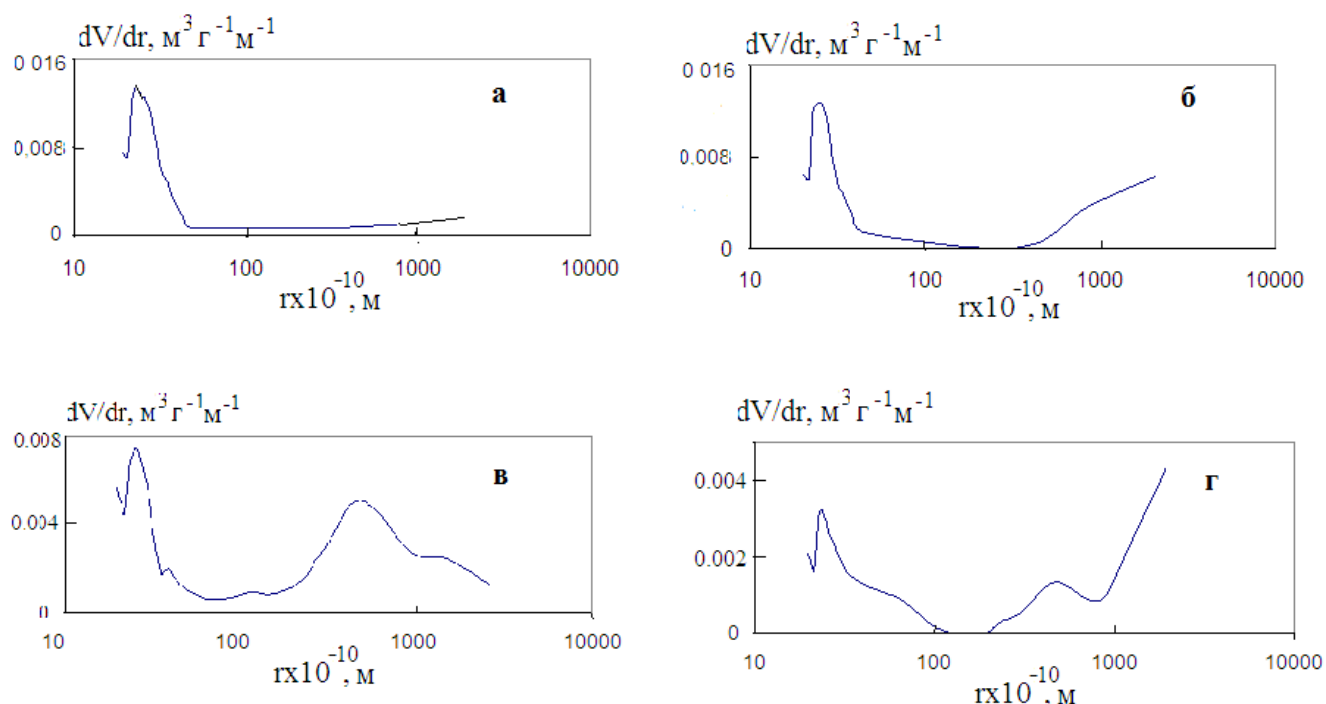


Рисунок 18 – Диференціальна крива розподілення пор за радіусами для композиту ГДЦ-ОНВ. Час активації – 1 хв (а), 5 хв (б), 10 хв (в), 15 хв (г).

Таблиця 4 – Питома поверхня та ефективний радіус пор композитів, які були активовані на протязі різних проміжок часу на стадії золю

Час активації, хв.	Питома поверхня, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	Ефективний радіус пор, нм
1	239	2.29
3	230	2.18
5	224	2.12
10	216	2.29
15	94	2.32

Із збільшенням вмісту ОНВ у композиті зменшується питома частка мезопор і, вочевидь, зростає частка макропор (рис. 19). При цьому спостерігається тенденція до зменшення питомої поверхні композитів (табл. 5). Найбільше значення питомої поверхні зразків знайдено для зразка з найменшим вмістом ОНВ [101].

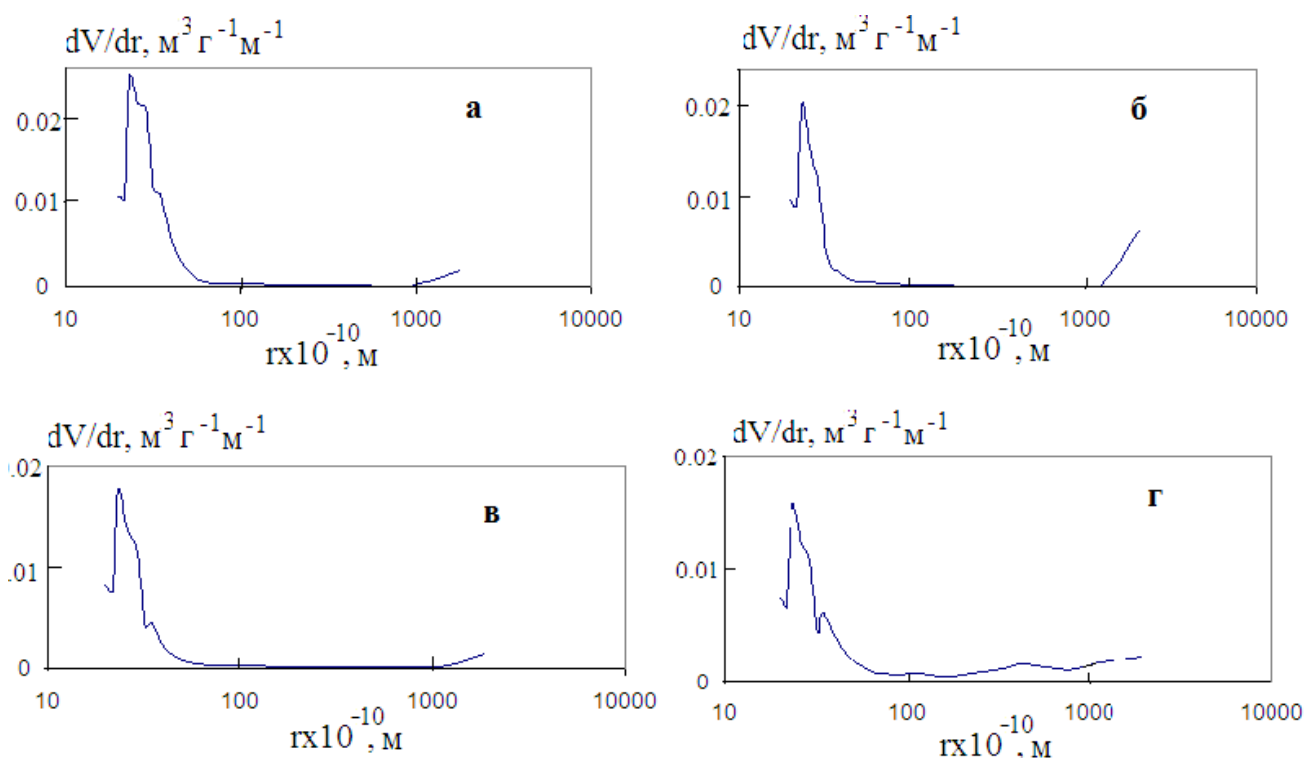


Рисунок 19 – Диференціальна крива розподілення пор за радіусами для композиту ГДЦ-ОНВ. Співвідношення $\text{ZrOCl}_2\text{:ОНВ}$ становить 1:0.2 (а), 1:0.4 (б), 1:0.6 (в), 1:0.8 (г).

Порівняння даних табл. 4 та 5 показує, що введення ОНВ у фазу ГДЦ призводить до зміни поверхневої структури, а саме до деякого збільшення питомої поверхні (приблизно на 25 %). Із збільшенням часу активації ультразвуком та збільшенням співвідношення складових композиту зменшується питома частка мезопор та збільшується частка макропор у загальному об'ємі пор.

Таблиця 5 – Питома поверхня та ефективний радіус пор композитів із різним співвідношенням ГДЦ:ОНВ

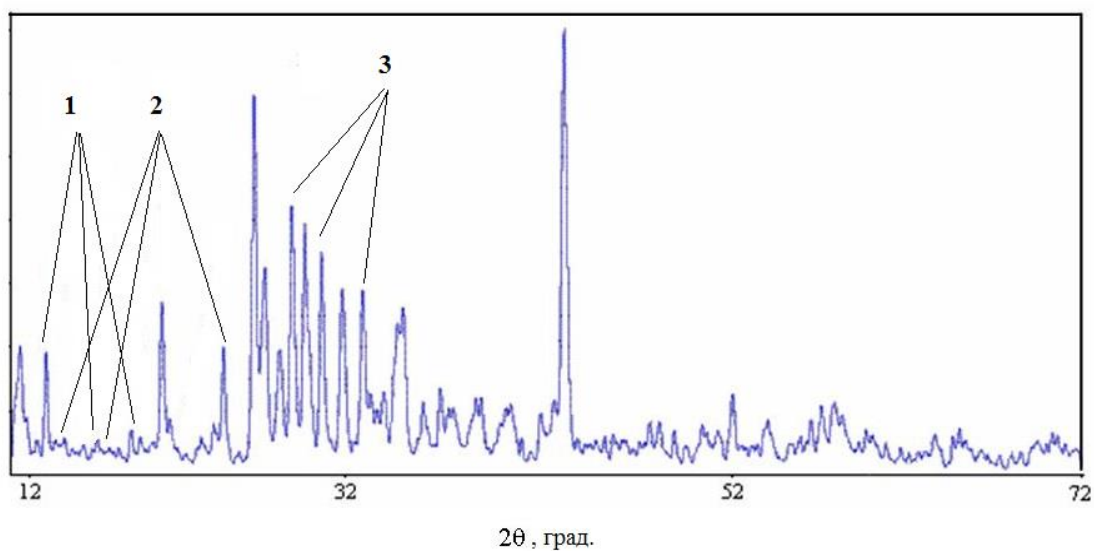
Мольне співвідношення ГДЦ:ОНВ	Питома поверхня, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	Ефективний радіус пор, нм
1:0.2	293	2.69
1:0.4	267	2.14
1:0.6	250	2.33
1:0.8	247	2.05
1:1	240	2.25

3.4 Сорбційна ємність композитів

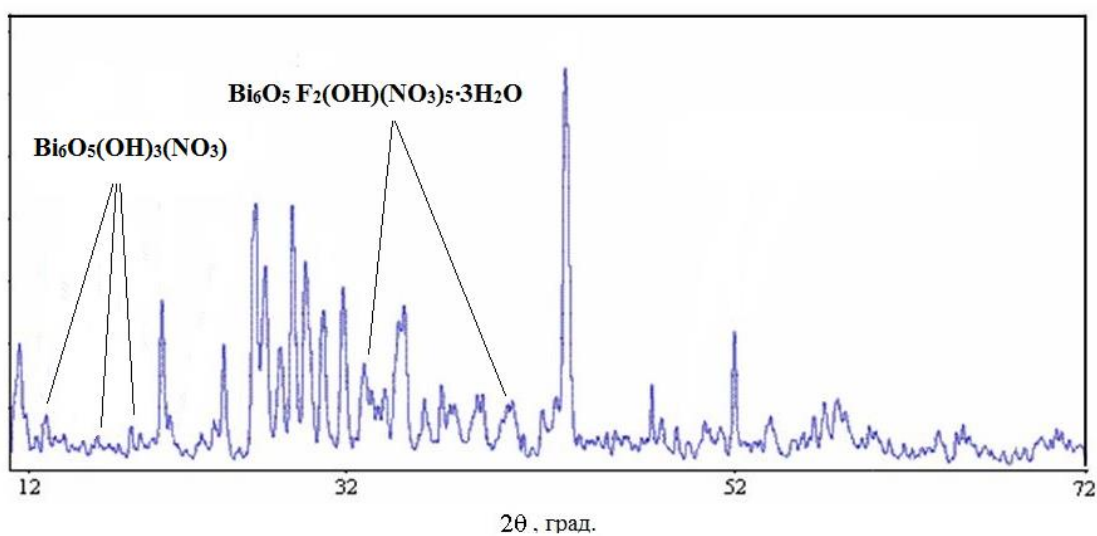
На підставі рентгенофазового дослідження встановлено, що сорбція іонів F^- на кристалічному ОНВ супроводжується утворенням додаткової фази $\text{Bi}_6\text{O}_5\text{F}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що й зумовлює значну ємність цього сорбенту у широкому інтервалі рН розчину на відміну від аморфного ГДЦ (рис. 19). Слід зазначити, що сорбційна ємність ОНВ 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 $\text{Bi}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$.

Рентгенограми ОНВ наведено на рис. 20. Ряд вузьких інтенсивних піків відповідає кристалічній структурі матеріалу (рефлекси при 13.2° , 17.4° , 19.5° , 20.0° , 23.0° , 24.5° тощо).



а



б

Рисунок 20 – Рентгенограми ОНВ, насиченого хромат-(а)
та фторид-(б) аніонами. Тут: 1 - $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5$; 2 - $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
3 - $\text{Bi}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$

Склад зразку відповідає $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [110]. Як відомо, структура цієї сполуки включає полікатіони, в яких сусідні групи $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3$ поєднані двома атомами О. [101, 111, 112].

У групах $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3$ 6 атомів Ві розташовані у вершинах октаедру, а атоми кисню – у центрах площин. Три групи ОН та місткові атоми О оточені трьома

сусідніми атомами Ві, які розташовані на більшій відстані, чотири атоми О знаходяться на ближчій відстані [101].

Завдяки утворенню додаткових фаз 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. Залежність сорбційної ємності для ГДЦ та ОНВ від рН розчинів, які містять іони HCrO_4^- та F^- показана на рис. 21.

Видно, що ОНВ проявляє високу ємність при сорбції аніонів HCrO_4^- та F^- із однокомпонентних розчинів, що можна пояснити утворенням додаткових фаз. Слід відзначити, що ОНВ проявляє високу сорбційну спроможність в широкому інтервалі рН.

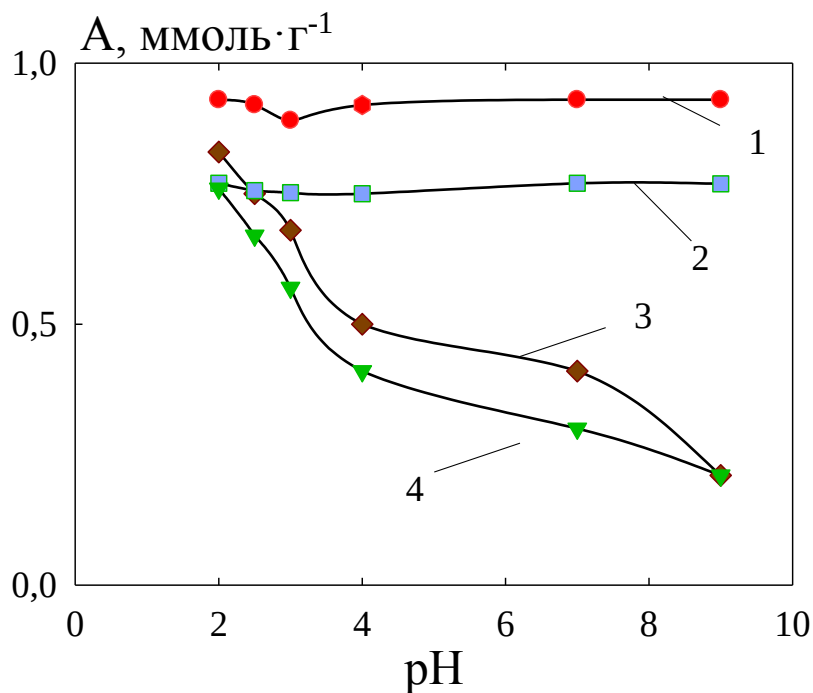
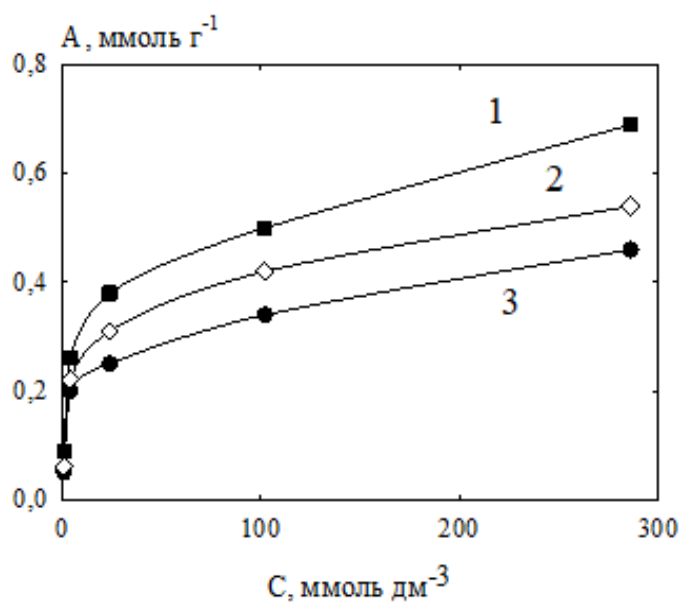
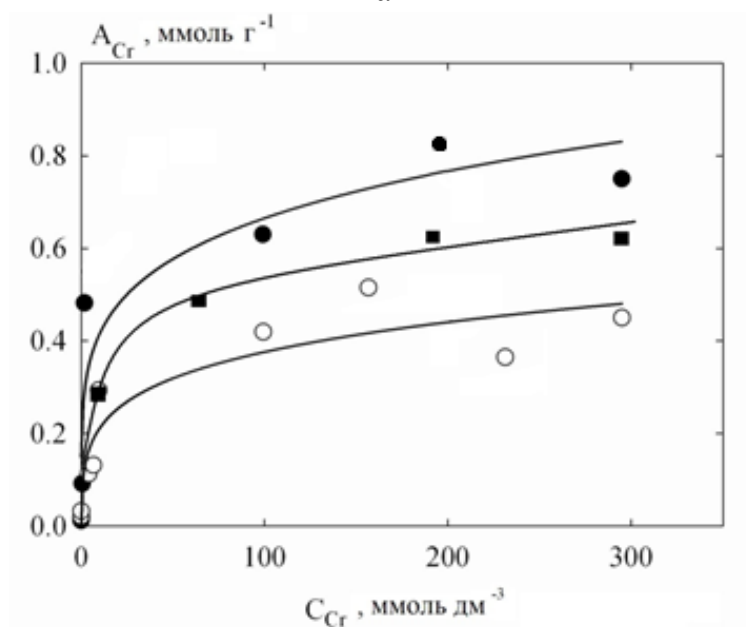


Рисунок 21 – Залежність сорбції аніонів HCrO_4^- (1, 3) і F^- (2, 4) від рН вихідних однокомпонентних розчинів. Сорбенти: ОНВ (1, 2), ГДЦ (3, 4).

Знайдено сорбційну ємність для композитів та їх складових залежно від концентрації розчину (рис. 22). Видно, що композит, який містить тільки 10 % селективної складової виявляє підвищену ємність до аніонів HCrO_4^- та F^- .



а



б

Рисунок 22 – Ізотерми сорбції аніонів а - F^- , б - $HCrO_4^-$ залежно від концентрації розчину для: ОНВ – 1, композиту – 2, ГДЦ – 3

Інкорпоровані частинки ОНВ впливають на сорбційну поведінку оксидної матриці. Дослідження сорбції іонів F^- та $HCrO_4^-$ із однокомпонентних розчинів показало, що навіть композит з мінімальним вмістом селективної складової (5 мас. %) показав кращу сорбційну здатність порівняно з оксидною матрицею.

демонструє підвищену ємність у порівнянні з ГДЦ в нейтральній області, де аніообмінна здатність гідратованих оксидів є незначною [101, 110, 111].

3.5 Кінетика десорбції аніонів HCrO_4^-

Дослідження кінетичних параметрів десорбції являється важливим методом отримання інформації про характер сорбції певних іонів різними сполуками. Досліджували сорбцію іонів HCrO_4^- композитами, які включають ГДЦ та ОНВ.

Приведені на рис. 23 кінетичні криві обміну $\text{OH}^- \rightarrow \text{HCrO}_4^-$ для зразків композитів, представлені у вигляді залежностей ступеню завершення процесу десорбції β від часу обміну.

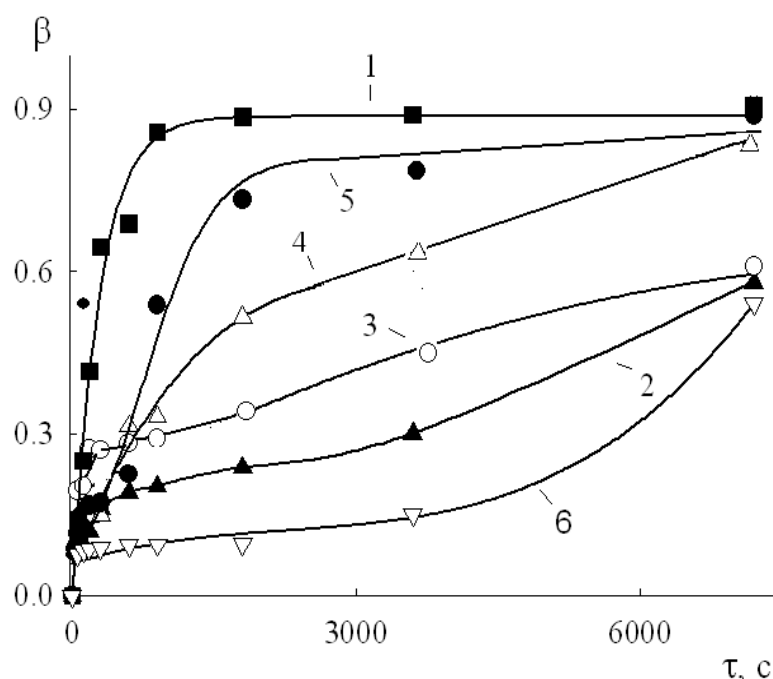


Рисунок 23 – Залежність ступеню завершення процесу обміну $\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr (VI)}$ для зразків із вмістом ОНВ 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 50 (5), 60 (6) мас. %.

Як було встановлено, швидкість десорбції не залежить від інтенсивності перемішування, що свідчить про елімінування зовнішньодифузійної кінетики. Даний факт знаходиться у відповідності з літературними даними: при концентрації розчину 0.1 М або вище, швидкість процесу лімітується виключно дифузією іону в гранулі іоніту або його взаємодією з функціональними групами.

Якщо дифузія в гранулі іоніту визначається тільки градієнтом концентрації іонів, що десорбуються, то швидкість іонного обміну може бути апроксимована рівнянням [112]:

$$B = \frac{2\pi - 0.33\pi^2\beta - 2\pi(1 - 0.33\pi\beta)^{0.5}}{\tau}, \quad (2a)$$

де B – коефіцієнт дифузії, β - ступеню завершення процесу обміну, τ – час.

Формулу (2) можна представити у вигляді залежності коефіцієнту самодифузії, D від часу (коефіцієнт самодифузії відповідає обміну іонів з майже однаковою рухливістю – ізотопів):

$$\bar{D} = \frac{(0.5\pi^{-1} - 0.083\beta - 0.5\pi^{-1}(1 - 0.33\pi\beta)^{0.5})^{-2} d}{\tau}, \quad (2b)$$

де D – коефіцієнт самодифузії іонів.

У випадку ізотопного обміну величина $B\tau$ прямопропорційна τ за умови, якщо лімітуючою стадією є дифузія в зерні іоніту. При цьому параметр B залишається незмінним у часі.

У нашому випадку обмінюються іони з різною рухливістю. При обміні різних іонів, а саме $\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr(VI)}$, параметр B змінюється у часі завдяки додатковому впливу градієнта електричного потенціалу, який виникає в гранулах іоніту при обміні різнозарядних іонів.

Величина ефективного коефіцієнту дифузії, що відповідає обміну $\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr(VI)}$, $D_{\text{OH,Cr}}$, може бути отримана за рівнянням [113]:

$$D_{\text{OH,Cr}} = 0.03 \frac{d_e^2}{4\tau_{0.5}}, \quad (3)$$

де $\tau_{0.5}$ – час напівобміну.

Коефіцієнт взаємодифузії іонів OH^- та $\text{Cr}(\text{VI})$, $D_{\text{OH,Cr}}$, з однієї сторони, визначається концентрацією у твердій фазі іонів, які обмінюються, і, з другої сторони, коефіцієнтами самодифузії цих іонів $D'_{\text{Cr},\text{ш}}$, $D'_{\text{OH},\text{ш}}$ [114]:

$$D_{\text{OH,Cr}} = \frac{D'_{\text{Cr},\text{ш}} D'_{\text{OH},\text{ш}} (z_{\text{Cr}}^2 C_{\text{Cr},\text{ш}} + z_{\text{OH}}^2 C_{\text{OH},\text{ш}})}{D'_{\text{Cr},\text{ш}} z_{\text{Cr}}^2 C_{\text{Cr},\text{ш}} + D'_{\text{OH},\text{ш}} z_{\text{OH}}^2 C_{\text{OH},\text{ш}}} \quad (4)$$

Із цього рівняння випливає, що $D_{\text{Cr},\text{ш}}$ відповідає $D'_{\text{Cr},\text{ш}}$ при $C_{\text{Cr},\text{ш}} \rightarrow 0$, а $D_{\text{OH},\text{ш}}$ дорівнює $D'_{\text{OH},\text{ш}}$ при $C_{\text{OH},\text{ш}} \rightarrow 0$ або $C_{\text{Cr}} \rightarrow C_{\text{Cr},\infty}$.

Величини B представлені на рис. 24 як функції концентрації розчину. Криві B - C_{Cr} апроксимуються функціями:

$$B = a_1 + a_2 e^{-a_3 C_{\text{Cr}}} \quad (5)$$

де a_1 - a_3 – емпіричні коефіцієнти (табл. 6).

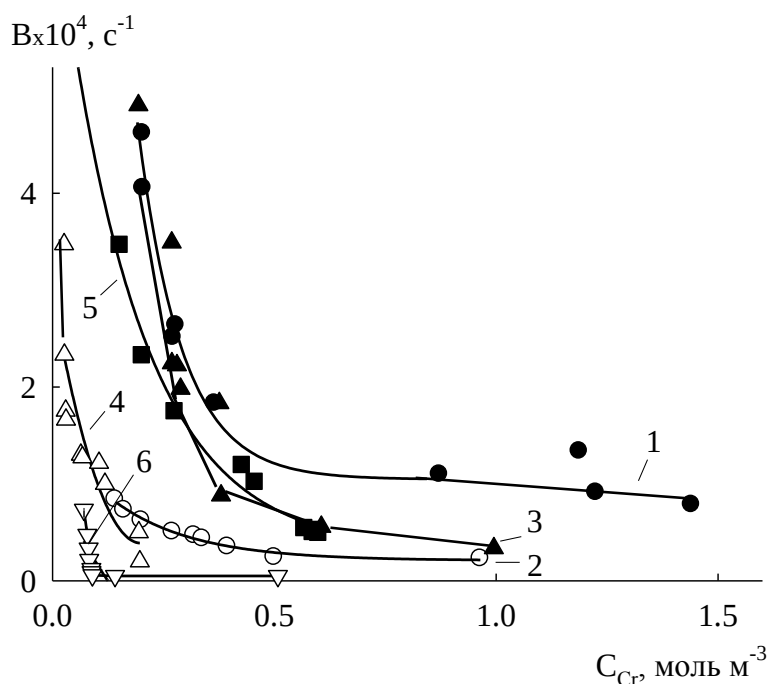


Рисунок 24 – Залежність параметру B від концентрації іонів у розчині для зразків із вмістом ОНВ: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 50 (5), 60 (6) мас. %.

Значення B , з яких можна вирахувати коефіцієнти дифузії, одержується при підставлянні до рівняння (31) значення C_{Cr} , яке відповідає $\tau=\infty$.

Таблиця 6 – Розрахунок коефіцієнтів дифузії

Вміст ОНВ, мас %	0	10	20	30	40	50
A_1, c^{-1}	$7.88 \cdot 10^{-5}$	$2.09 \cdot 10^{-5}$	$3.35 \cdot 10^{-5}$	$3.68 \cdot 10^{-5}$	$3.10 \cdot 10^{-5}$	$1.82 \cdot 10^{-6}$
A_2, c^{-1}	$2.52 \cdot 10^{-3}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$	$7.33 \cdot 10^{-2}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$6.87 \cdot 10^{-4}$	$7.59 \cdot 10^{-2}$
$A_3, m^3 \text{ моль}^{-1}$	10.05	5.54	17.52	17.27	5.53	55.06
$C_{Cr} (\tau \rightarrow \infty),$ моль дм ³	1.62	1.66	0.99	0.20	0.67	0.93
$B (\tau \rightarrow \infty), c^{-1}$	$7.88 \cdot 10^{-5}$	$2.09 \cdot 10^{-5}$	$3.36 \cdot 10^{-5}$	$4.62 \cdot 10^{-5}$	$4.82 \cdot 10^{-5}$	$1.83 \cdot 10^{-6}$

На рис. 25 наведені коефіцієнти самодифузії іонів Cr (VI) від масового вмісту ОНВ в композиті.

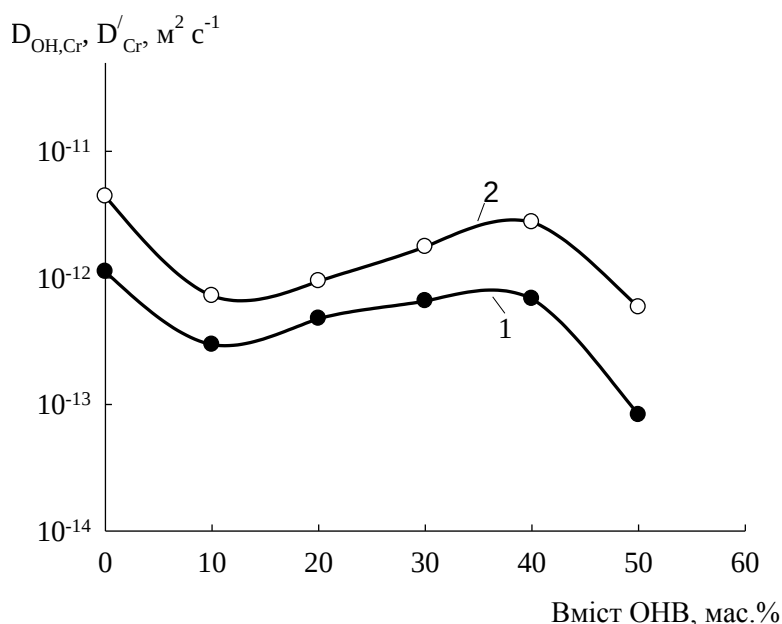


Рисунок 25 – Коефіцієнт самодифузії іонів Cr (VI) (1) та коефіцієнт дифузії, який відповідає обміну Cr (VI) $\rightarrow$ OH⁻, як функція масового вмісту ОНВ у композиті.

Найвищий коефіцієнт дифузії спостерігається для зразків з вмістом ОНВ 30-40%.

Достовірність вище наведених розрахунків коефіцієнтів самодифузії підтверджує вигляд кривої $D_{OH,Cr}$ - вміст ОНВ: наведені залежності є симбатними.

3.6 Селективність композиційних сорбентів до іонів HCrO_4^-

Важливою характеристикою сорбентів є не тільки швидкість сорбції, а і селективність. Цю властивість відображає коефіцієнт селективності.

Для визначення іонселективних властивостей композитів наважку сорбенту переводили в SO_4 -форму обробкою 0.1 М розчином H_2SO_4 у статичних умовах. Згодом сорбент витримували в розчині $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 моль дм^3 Cr (VI)) при перемішуванні, промивали дистильованою водою та десорбували іони Cr (VI) 0.1 М розчином NaOH . Співвідношення маси сорбенту : об'єм розчину становило 1:100. У рівноважному лужному розчині визначали вміст SO_4^{2-} та Cr (VI), а у розчині біхромату – вміст SO_4^{2-} .

Коефіцієнт селективності k_{Cr,SO_4} обчислювали за співвідношенням згідно [114]:

$$k_{Cr,SO_4} = \frac{[\overline{\text{CrO}_4^{2-}}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}][\overline{\text{CrO}_4^{2-}}]}, \quad (6)$$

де індекс “ $-$ ” відповідає фазі іоніту. Оскільки при обміні Cr (VI) $\rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ значення рН розчину становило приблизно 7, у розчині знаходилися переважно іони CrO_4^{2-} .

Зважаючи на те, що заряди сульфат- та хромат іонів у цьому випадку були рівними, показники ступеню у вищенаведеному рівнянні відсутні. Результати представлені на рис. 26.

Із рисунка видно, що введення до ГДЦ частинок ОНВ призводить до покращення вибіркової сорбенту до іонів Cr (VI) із збільшенням вмісту високо селективної складової. На кривій можна виділити 2 області: повільного (0-20 мас. % ОНВ) і швидкого (>20 мас. % ОНВ) зростання коефіцієнту селективності.

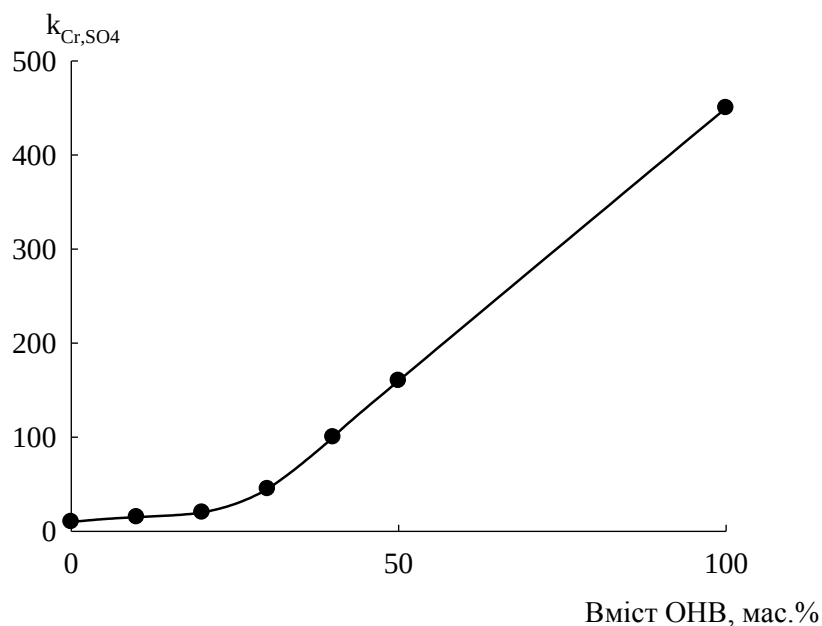


Рисунок 26 – Коефіцієнт селективності композиційного сорбенту як функція масового вмісту ОНВ у композиті.

При цьому, як видно з рис. 27, коефіцієнт самодифузії Cr (VI) зменшується при зростанні вмісту ОНВ від 0 до 20 мас. % і збільшується в інтервалі 20-40 мас. %.

Зменшення рухливості та повільне зростання селективності при низькому вмісті ОНВ, вірогідно, пов'язано із зв'язуванням поверхневих функціональних груп ГДЦ та ОНВ в процесі синтезу. При цьому зменшується відстань між функціональними групами, що ускладнює рух іонів у твердій фазі.

Подальше введення високо селективної складової призводить, вірогідно, до утворення двофазного композиту, який включає ГДЦ і ОНВ, частинки яких асоційовані за допомогою хімічних зв'язків, і незв'язаний ОНВ. Збільшення вмісту ОНВ, очевидно, призводить до збільшення часток останнього, результатом чого є зменшення рухливості Cr (VI) у фазі композиту.

Аналіз даних, наведених на рис. 27 дозволяє заключити, що при вмісті ОНВ 40 мас. % в іоніті коефіцієнт селективності композиту перевищує приблизно на порядок аналогічну величину для ГДЦ.

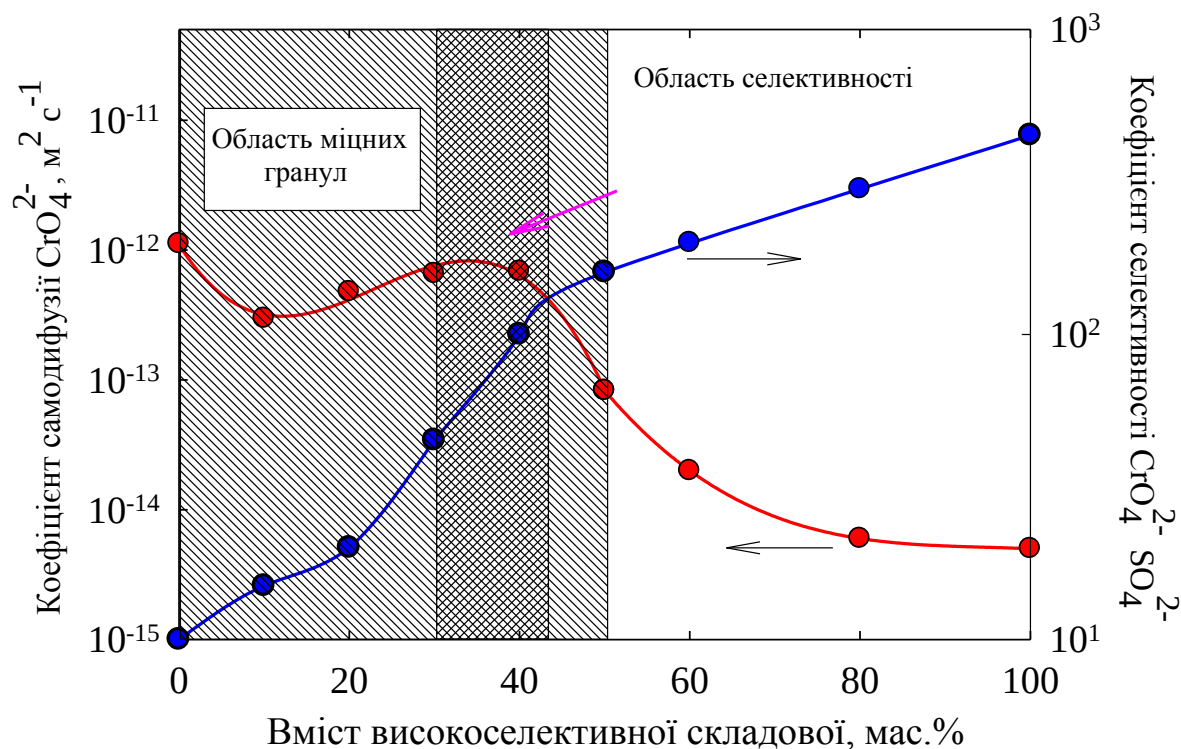


Рисунок 27 – Залежності коефіцієнтів самодифузії та селективності від вмісту селективної складової в композитах.

При цьому спостерігається максимальне значення коефіцієнту дифузії в інтервалі 10-50 мас. %. Вочевидь, при вмісті ОНВ 30-40 мас. % реалізується найбільш оптимальне співвідношення селективності і рухливості іонів у фазі сорбенту [107, 115, 116].

Композит із оптимальним співвідношенням селективної складової (ОНВ) та сполучної (ГДЦ) було використано для модифікування керамічної матриці.

3.7 Висновки до розділу 3

- Розроблено методик синтезу композиційного сорбенту, яка передбачає армування наночастинок високоселективної складової (ОНВ) частинками зв'язуючої складової (ГДЦ).
- Визначено область кількісного співвідношення ГДЦ:ОНВ, у якій забезпечується оптимальний баланс між селективністю сорбенту до певного іону та рухливістю цього іону у твердій фазі. Встановлено, що максимальний

вміст селективної складової в композиті, за якого забезпечується механічна міцність гранул та досягається значна селективність до хромвмісних аніонів становить 30-45 мас. %. Для композиту такого складу знайдено більш розвинену площу поверхні у порівнянні з ГДЦ.

- Розроблено спосіб регулювання розмірів частинок неорганічного модифікатору, які полягають в ультразвуковій активації суспензії ОНВ в золі ГДЦ. Спосіб забезпечує співрозмірність частинок ГДЦ та ОНВ, що дає можливість введення частинок суспензії до пор керамічної матриці.
- Аналіз ТЕМ-мікрофотографій композиту ГДЦ-ОНВ показав, що при синтезі композиту відбувається рівномірне розподілення частинок ОНВ в об'ємі ГДЦ. При введенні ОНВ у фазу ГДЦ спостерігається деяке збільшення питомої поверхні зразків (~на 25 %) в порівнянні з вихідними речовинами. Збільшення часу ультразвукової активації при синтезі композитів призводить до зростання розміру формуючих структуру частинок. При цьому питома поверхня зразків та частка мезопор зменшується, а ефективний радіус пор та частка макропор зростають.
- Показано, що отриманий композиційний сорбент характеризується більшою сорбційною ємністю до іонів F^- та $HCrO_4^-$ (CrO_4^{2-}). На підставі рентгенофазового аналізу встановлено, що сорбція іонів F^- на кристалічному ОНВ супроводжується утворенням додаткових фаз $Bi_6O_5 F_2(OH)(NO_3)_5 \cdot 3H_2O$, що й зумовлює значну ємність даного сорбенту у широкому діапазоні рН розчину на відміну від аморфного ГДЦ. При сорбції аніонів $HCrO_4^-$ (CrO_4^{2-}) формуються фази $Bi_4(CrO_4)_4(Cr_2O_7)_2$, $Bi_2(CrO_4)_2Cr_2O_7$ та $Bi_4(CrO_4)_4(Cr_2O_7)_2$: завдяки цьому ємність ОНВ при рН 9 перевищує аналогічну величину для ГДЦ у 4 рази. Слід зазначити, що сорбційна ємність ОНВ навіть перевищує максимальне аналогічне значення для ГДЦ, яке досягається при рН 2, незважаючи на значно нижчу питому поверхню у порівнянні з ГДЦ.
- Інкорпоровані частинки ОНВ впливають на сорбційну поведінку оксидної матриці. На прикладі сорбції іонів F^- із однокомпонентних розчинів показано,

що композит з мінімальним вмістом селективної складової (5 мас. %) демонструє підвищену ємність у порівнянні з індивідуальним ГДЦ в нейтральній області.

- На прикладі сорбції аніонів CrO_4^{2-} показано, що ОНВ підвищує селективність оксидної матриці до цих токсичних компонентів – коефіцієнт селективності $\text{CrO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 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 %.

РОЗДІЛ 4.

ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МЕМБРАН ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ РОЗДІЛОВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

У даному розділі розглянуто вплив модифікатора на основі ГДЦ та двокомпонентного композиту ГДЦ-ОНВ на морфологічні та функціональні властивості композиційних мембран. Наведено дані порометрії та електронної мікроскопії, які необхідні для вивчення розвитку мікропористості в процесі модифікування керамічної мембрани композитом. Викладено результати дослідження електропровідності, що є важливим для використання композиційних мембран в електростимульованих процесах розділення. Наведено результати дослідження формування зарядової селективності, а саме появи аніонообмінних властивостей внаслідок формування мікропористої структури.

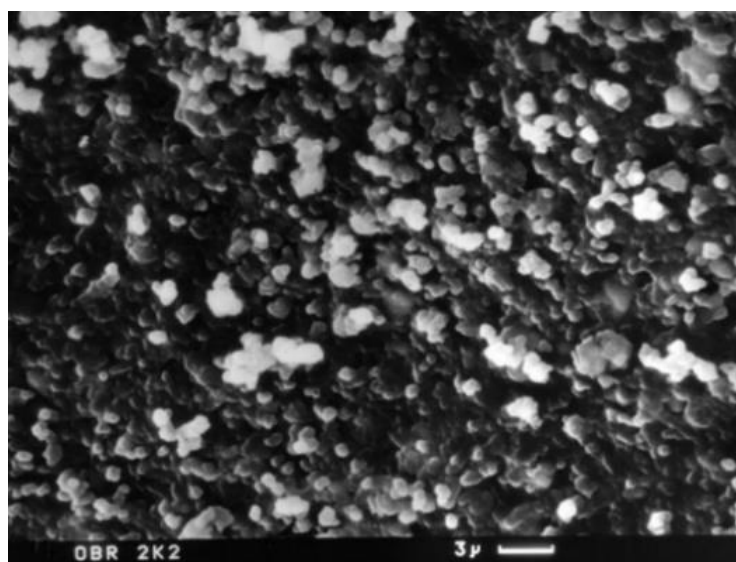
4.1 Морфологія композиційних мембран

Порошок отриманий при подрібненні керамічної матриці, являє собою гранули мікронного розміру, на поверхні яких локалізовані агрегати більш дрібних частинок, як нанорозмірних, так і діаметром близько 100 нм. Кераміка характеризується глобулярною структурою [97].

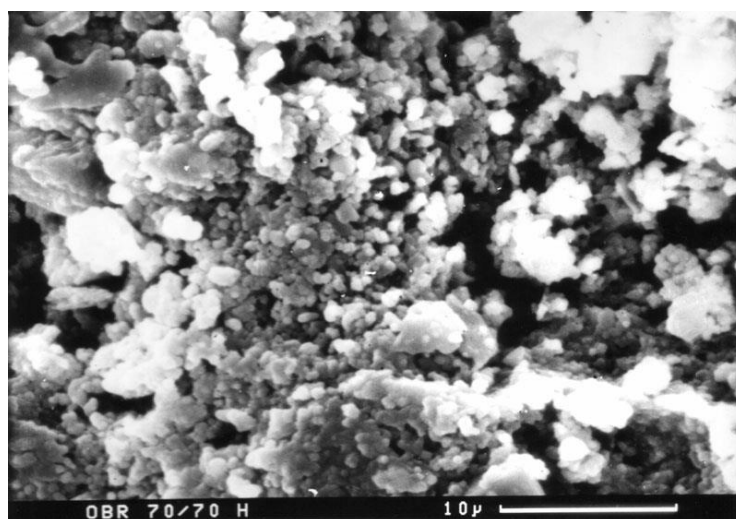
СЕМ-зображення свідчать про те, що модифікування кераміки призводить до зміни її морфології. На поперечному зрізі вихідної мембрани видно зерна розміром від 1 мкм, форма яких є близькою до сферичної (рис. 28).

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.

На поперечному розрізі композиційної мембрани можна побачити пори мікронного розміру, які переходять у вузькі канали, ширина яких складає десятку частку мікрону. Канали ізольовані між собою перемичками.



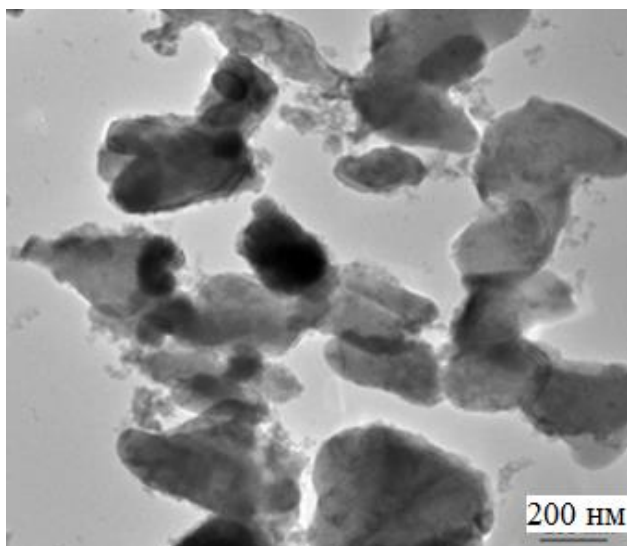
а



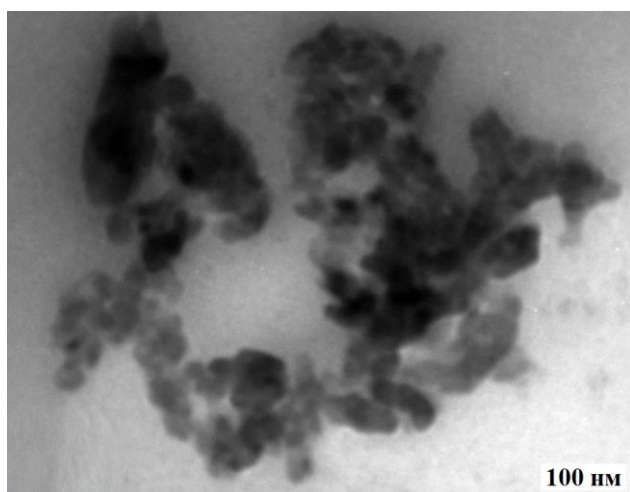
б

Рисунок 28 – СЕМ зображення керамічної матриці (а)
та мембрани, модифікованої композитом ГДЦ-ОНВ (б).

На ТЕМ-зображеннях видно (рис. 29), що кераміка складається практично тільки з частинок мікронного розміру, тоді як осадження композиту ГДЦ-ОНВ в макропорах матриці призводить до утворення дендритних агрегатів модифікатора, які відтінені органічною кислотою [79,107]. Глобулярні частинки ОНВ (темні плями) розміром близько 5 нм рівномірно розподілені в частинках ГДЦ, які за формою близькі до сферичних.



а



б

Рисунок 29 – ТЕМ зображення керамічної матриці (а)
та модифікованої мембрани (б).

4.2 Осадження модифікатору в порах мембран

В результаті модифікування неорганічної матриці було знайдено збільшення маси модифікованих мембран у порівнянні з немодифікованими, це пов'язано саме із осадженням модифікатору в порах мембран, оскільки осад з їх поверхні видаляли за допомогою ультразвука. Вміст ГДЦ у модифікаторі зростає більш швидко від циклу

до циклу модифікування у порівнянні із ОНВ. Максимальне масове співвідношення оксинітрату вісмуту та ГДЦ було знайдено для мембрани із мінімальним вмістом модифікатору. Можна передбачити, що частинки останнього блокують пори матриці на протязі першого циклу модифікування (рис. 30).

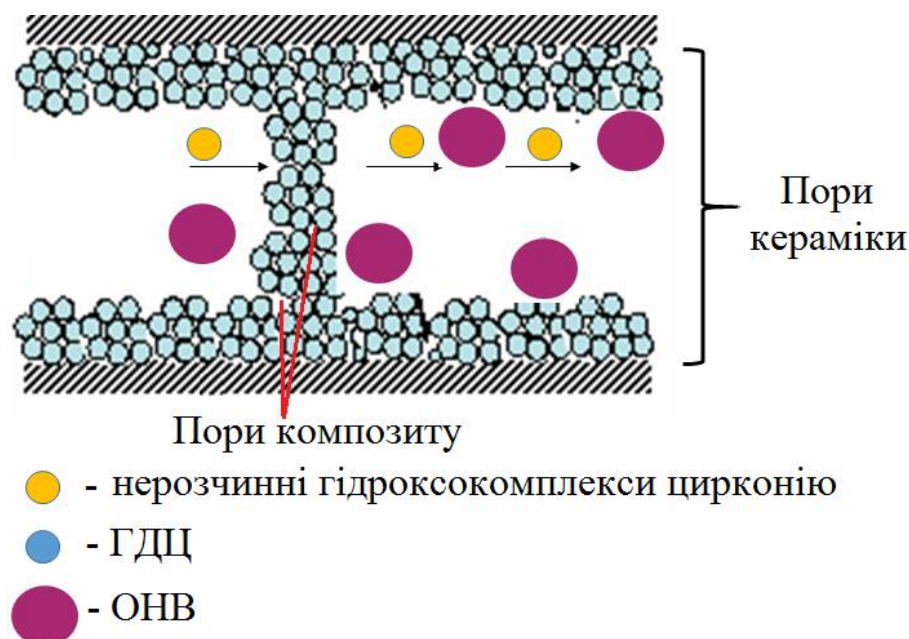


Рисунок 30 – Схема блокування макропор керамічної матриці при модифікуванні

Оскільки розмір частинок ОНВ є значно більшим у порівнянні із ГДЦ, при подальшому модифікуванні їх проникнення до мембрани утруднено, оскільки пори спроможні пропускати лише дрібні частинки ГДЦ [107]. Найбільший вміст ОНВ (0.36%) знайдено для мембран після 2 циклу модифікування.

Для мембран, модифікованих ГДЦ та ОНВ, знайдено менший радіус пор, оскільки двокомпонентний модифікатор містить, в основному, нанорозмірні частинки. Збільшення мікропористості та зменшення мезопористості знайдено для композиційної мембрани з найвищим вмістом модифікатора. Цей факт є важливим для формування зарядової селективності, з однієї сторони. З іншої, другою важливою умовою є велика густина поверхневого заряду композиційних мембран (табл. 7).

Таблиця 7 – Характеризація композиційних мембран

Модифікатор	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ГДЦ	7	2.6	-	-	23	0.11	0.48	14
ГДЦ-ОНВ	2	0.6	0.36	1:0.67	16	0.08	0.50	8
	4	1.1	0.41	1:1.68	18	0.18	0.96	6
	6	2.3	0.51	1:3.57	17	0.13	0.73	5
	7	2.7	0.56	1:3.82	18	0.11	0.59	4

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} , ммоль г^{-1} ; VII – η , $\text{Кл}\cdot\text{м}^{-2}$, VIII – Діаметр пор, що визначають функціональні властивості мембран, нм.

4.3 Дослідження композиційних мембран методом еталонної контактної порометрії

Для аналізу пористої структури мембран в широкому діапазоні значень радіусів пор (r) доцільно застосування неруйнуючого методу еталонної контактної порометрії [102-104, 107].

На інтегральних кривих $V - \log r$ (рис. 31), отриманих для модифікованих мембран, простежуються 3 області: полого ділянка (1-100 нм), різке зростання величини V (≈ 100 нм) і подальша стабілізація. Точки перетину кривих з віссю ординат відповідають об'єму мікропор ($r < 1$ нм), який зростає в ряду: мембрана, яка містить ГДЦ та ОНВ > мембрана, модифікована лише ГДЦ > немодифікована мембрана. Для загального об'єму пор (плого ділянка при $r > 1000$ нм) послідовність виглядає наступним чином: мембрана, модифікована лише ГДЦ > мембрана, яка містить ГДЦ та ОНВ > немодифікована мембрана. Відповідно, композиційні мембрани демонструють зростання мікро- та зменшення макропористості у порівнянні із незаповненою матрицею.

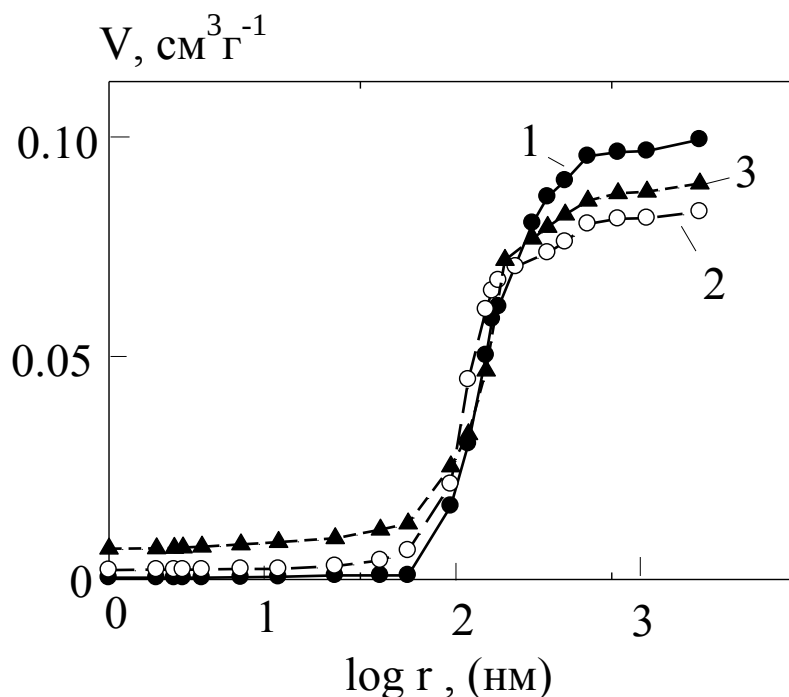


Рисунок 31 – Інтегральні розподіли розміру пор за радіусами для мембран: немодифікованої (1), модифікованої ОНВ та ГДЦ (2), модифікованої лише ГДЦ (3).

Оскільки мікропористість мембран обумовлено, в основному, модифікатором, можна стверджувати, що модифікатор осаджується у порах керамічної матриці, розмір яких становить 200 нм.

Пористість мембран зменшувалася із підвищенням вмісту модифікатору. Мікропористість, питома поверхня та повна обмінна ємність до іонів Cl^- (або Na^+) збільшувалася. Можливо розрахувати поверхню модифікатору як $\frac{S - S^0}{m}$, де S та S^0 – поверхня модифікатору та вихідної мембрани відповідно, m – масова доля модифікатору.

Повна обмінна ємність може бути розрахована як $\frac{A_{\text{Cl}}}{m}$. Поверхнева густина заряду (η) може бути визначена згідно формули:

$$\eta = \frac{FA_{\text{Cl}}}{1000(S - S^0)}, \quad (7)$$

Проведено аналіз диференціальних порогам (рис. 32) та визначено елементи структури матриці та композиту (мембрани, дворазово модифікованої нанокompозитом ГДЦ-ОНВ). Для цього застосовано розкладання на лоренцові компоненти диференціальних кривих розподілу об'єму пор (V) за радіусами (r), представлених у вигляді $\frac{dV}{d(\log r)} - \log r$. Значення диференціалів $\frac{dV}{d(\log r)}$ та $\frac{dV}{dr}$

співвідносяться одне з одним як $\frac{dV}{d(\log r)} = 2.3r \frac{dV}{dr}$. Оскільки $\int_{\log r_1}^{\log r_2} \frac{dV}{d(\log r)} d(\log r) =$

$\int_{r_1}^{r_2} \frac{dV}{dr} dr = V$, за площею максимуму можна судити про внесок тих чи інших пор до

загальної пористості.

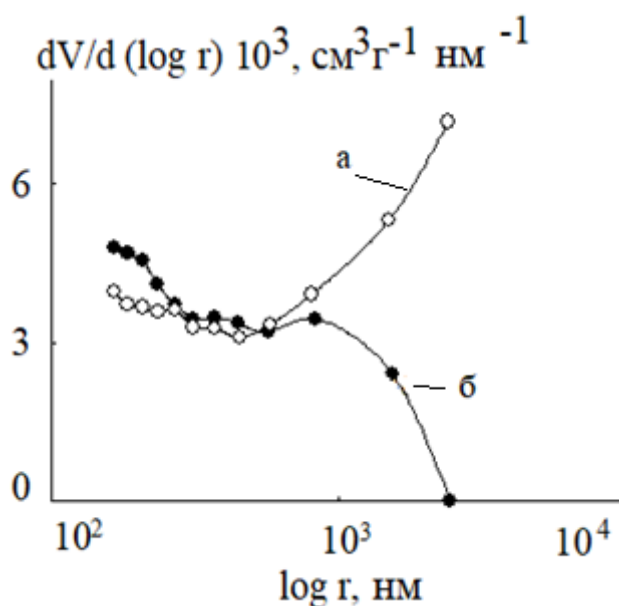


Рисунок 32 – Диференціальні криві розподілу пор за радіусами для немодифікованої мембрани (а) та модифікованої композитом ГДЦ-ОНВ.

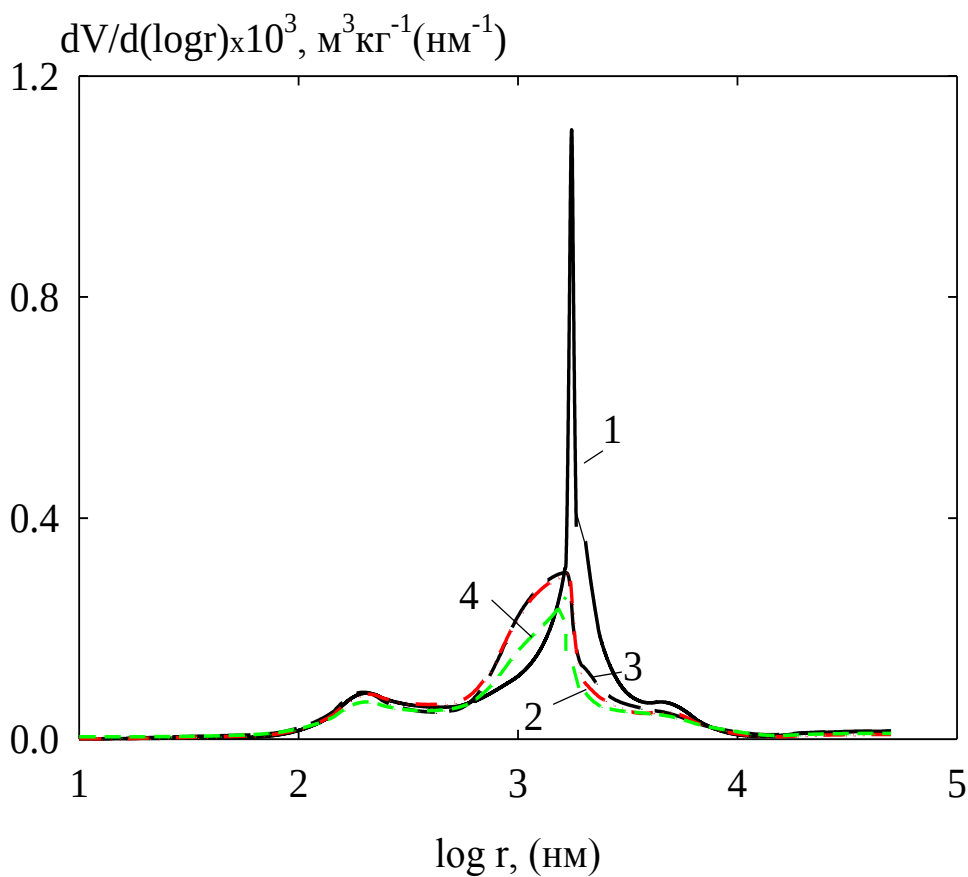
Диференціальні криві розподілу пор (рис. 32), свідчать про те, що в незаповненій матриці переважають макропори, радіус яких становить ~ 1800 нм.

Аналіз порограми для вихідної матриці дозволив виділити 2 види частинок: з меншим (86 нм, частинки I) і великим (3500 нм, частинки II) радіусами. Великі

частинки формують пори, яким відповідають максимуми при 1730 (порожнини) і 218 (горла) нм, а менші – пори з радіусами 39 і 8 нм.

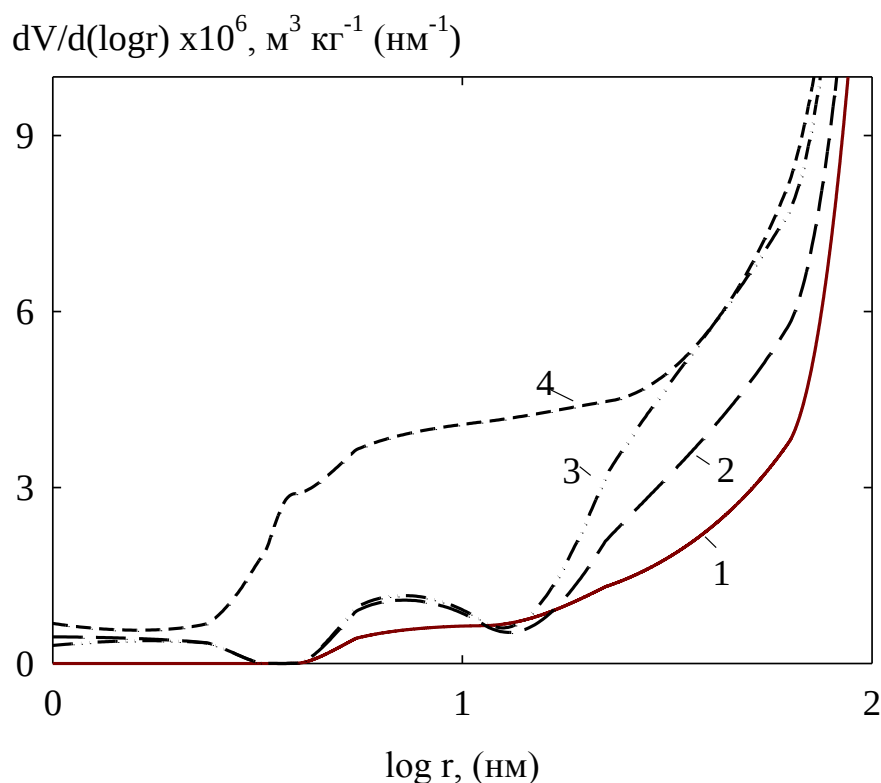
Рис. 33 ілюструє диференційні криві розподілення пор за радіусами, представлені в різних інтервалах r .

На кривій $\frac{dV}{d(\log r)} - \log r$ для незаповненої матриці спостерігається максимум при 1800 нм. Введення іоніту до матриці призводить до зменшення інтенсивності піка з однієї сторони та його зсуву в область малих значень r .



а

Рисунок 33 – Диференціальні криві розподілу об'єму пор за радіусами для зразків: матриця (1), мембрана 2-разово модифікована ГДЦ (2), мембрана модифікована ГДЦ-ОНВ (3), мембрана 7-разово модифікована ГДЦ (4). Інтервал радіусів: (а) 1-10⁵, (б) 0-100 нм.



б

Рисунок 33 – продовження

Аналогічна закономірність спостерігається і для піку, який відповідає ≈ 200 нм. Аналіз даних, наведених на рис. 33б, дозволяє заключити, що в матриці, на відміну від заповнених мембран, пори розміром менш ніж 4 нм практично відсутні. Таким чином, для зразків 2-4 пори радіусом менш ніж 4 нм можна віднести до внутрішньопорового шару іоніту, а пори більшого розміру – до матриці, на стінках пор якої осаджено іоніт.

Оскільки мікропористість мембран зумовлено, в основному, іонітом, можна передбачити, що різниця об'ємів мікропор модифікованих зразків (V_m) та матриці (V_m^0) відображає кількість наповнювача. Співвідношення $V_m - V_m^0$ становить $\approx 1:2:4$ для зразків 2, 3, 4 відповідно. Тим не менш, для цих мембран співвідношення приросту маси становить $\approx 1:1:2$. Таким чином, можна стверджувати, що зміна об'єму пор при модифікуванні мембран зумовлено не тільки зростанням кількості іоніту в матриці, але й зміною пористої структури самого іоніту.

Модифікування мембран призводить до зростання їх питомої поверхні (рис. 34 і 35). Інтегральні криві розподілення поверхні за радіусами для зразків 2 та 3 є досить близькими.

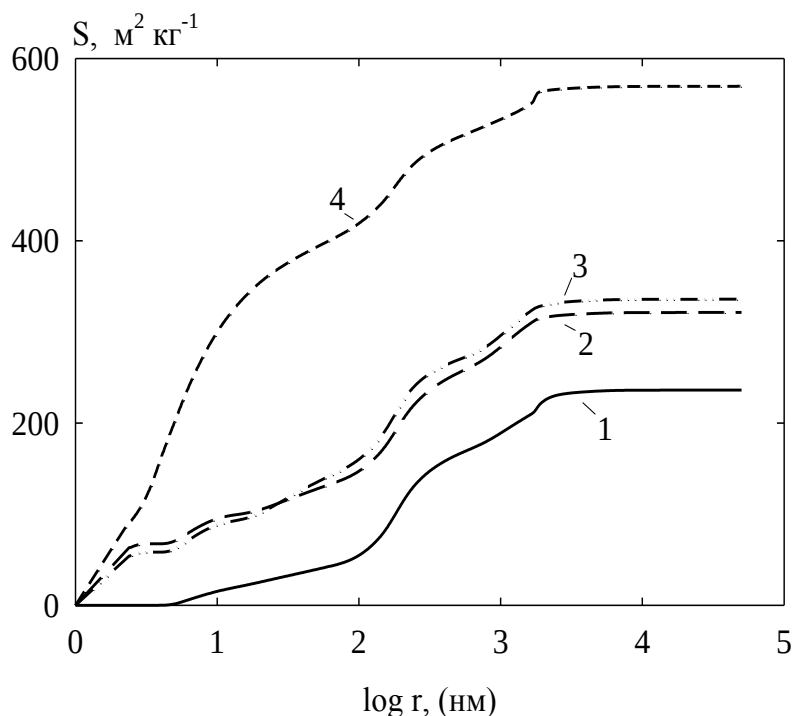


Рисунок 34 – Інтегральні криві розподілення поверхні за радіусами для зразків: матриця (1), мембрана 2-разово модифікована ГДЦ (2), мембрана модифікована ГДЦ-ОНВ (3), мембрана 7-разово модифікована ГДЦ (4).

Варто відзначити, що в інтервалі 1-30 нм величина S для мембрани 3 дещо менше, ніж для зразка 2, що знаходиться у відповідності з даними, отриманими для ГДЦ і змішаного іоніту ГДЦ та ОНВ.

Тим не менш, об'єм пор мембрани 3 більший, ніж для мембрани 2 на всьому інтервалі r . Даний факт обумовлений, вірогідно, тим, що стінки пор мембрани 2 розміром 1-30 нм є більш рельєфними. Наночастинки ОНВ, вірогідно, сприяють деякому згладжуванню рельєфу стінок пор вказаного розміру.

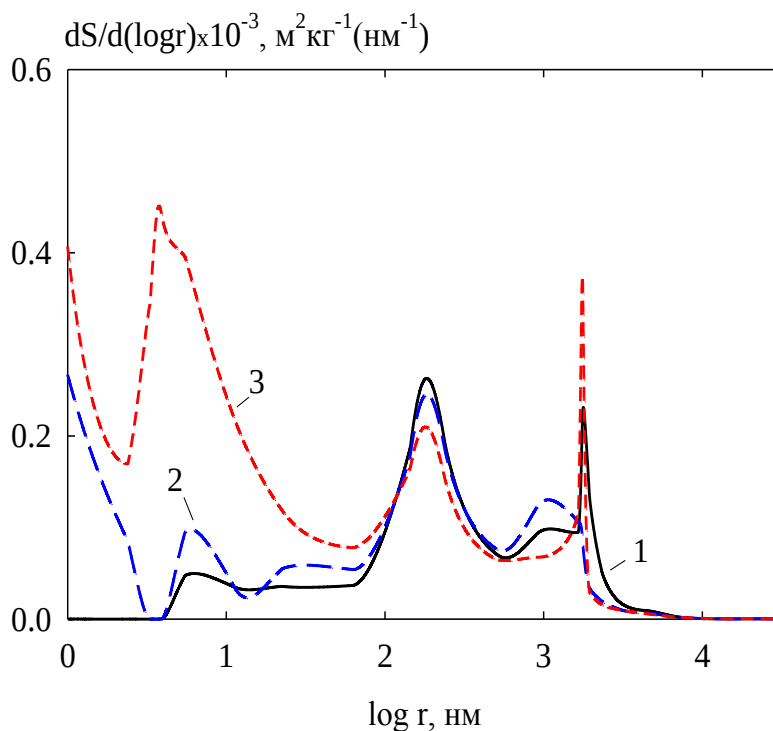


Рисунок 35 – Диференціальні криві розподілення поверхні за радіусами для зразків: матриця (1), мембрана 2-разово модифікована ГДЦ (2), мембрана модифікована ГДЦ-ОНВ (3), мембрана 7-разово модифікована ГДЦ (4).

Водночас для зразка 3 спостерігається більший розвиток поверхні стінок пор в інтервалі r 30-100 нм. Поверхня стінок пор більшого розміру не залежить від наночастинок ОНВ: різниця між величинами S для зразків 2 та 3 є практично незмінною. Найбільше збільшення поверхні у порівнянні з немодифікованою матрицею спостерігається для зразка 4: найбільш крутий підйом кривої $S\text{-}\log r$ спостерігається в області 1-10 нм. Поверхня, яка відповідає порам радіусом менше 10 нм, становить ≈ 10 (матриця), 30 (мембрани 2, 3) і 55 % (мембрана 4) від загальної величини S .

Співставлення даних рис. 31 та 34 дозволяє зробити висновок, що для модифікованих мембран збільшення розміру пор в інтервалі 1-100 нм супроводжується ускладненням рельєфу їх стінок: на кривих $S\text{-}\log r$ спостерігається підйом, в той час як залежності $V\text{-}\log r$ демонструють пологі ділянки [79, 102-104].

4.4 Зарядселективні властивості композиційних мембран

4.4.1 Умови вимірювань

Електростатичну селективність мембран, модифікованих нанокмполитом ГДЦ-ОНВ, оцінювали на основі результатів вимірювання мембранного потенціалу (E_m) як функції $\ln (C_1 / C_2)$ елемента, який складався із двох розчинів електролітів концентрації C_1 і C_2 , розділених мембраною, і двох хлор-срібних електродів, занурених у вимірюванні розчини. Для мембран, модифікованих композитом ГДЦ-ОНВ, потенціометричні вимірювання проводили у розчинах NaCl, NaF, HCl та HF. Концентрація зовнішнього розчину становила 10 моль дм³, а внутрішнього – 20-100 моль дм³ [79, 117, 118].

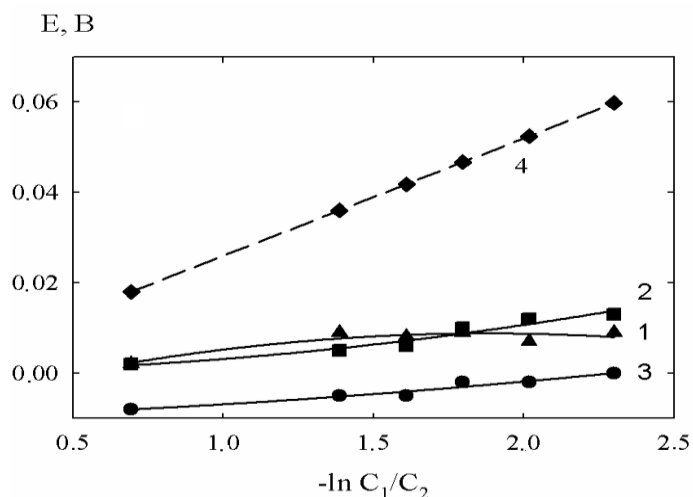
4.4.2 Мембранний потенціал у нейтральних розчинах.

Залежності мембранного потенціалу, вимірюного у розчинах NaCl та NaF, від $\ln \frac{C_1}{C_2}$ наведені на рис. 36. Пунктирні криві відповідають мембрані, ідеально селективній до катіонів та до аніонів.

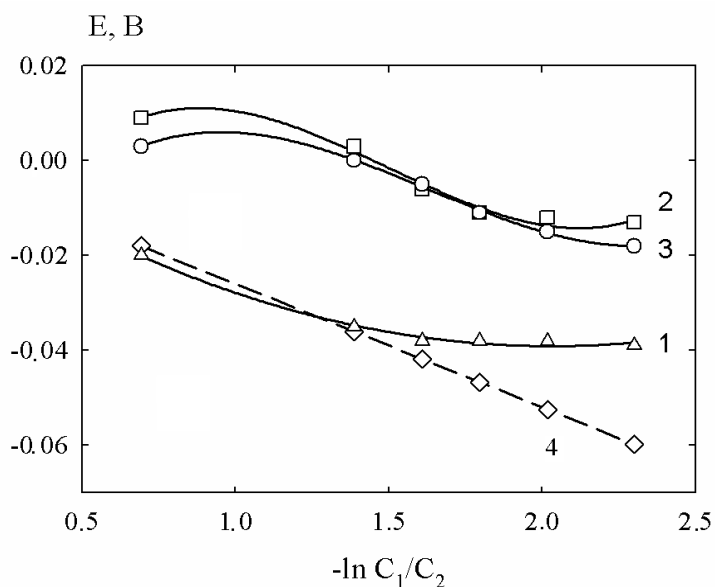
Мембранний потенціал у цьому випадку розраховувався, виходячи з припущення, що співвідношення концентрацій іонів відповідає співвідношенню їх активностей. Для досить вузького концентраційного інтервалу це передбачення є цілком справедливим.

З рис. 36 видно, що у розчині NaCl залежності E_m від $\ln \frac{C_1}{C_2}$ зсуваються у бік більш негативного потенціалу із збільшенням кількості циклів введення іонообмінної складової до матриці, у той час як у розчині NaF криві зсуваються у позитивну область.

Як свідчать дані рис. 36, у нейтральній області, принаймні для ГДЦ, потенціал визначаючими є як катіони, так і аніони, таким чином, мембранний потенціал, який реєструється, можна віднести до бійонного.



а



б

Рисунок 36 – Залежність мембранного потенціалу від $\ln \frac{C_1}{C_2}$.

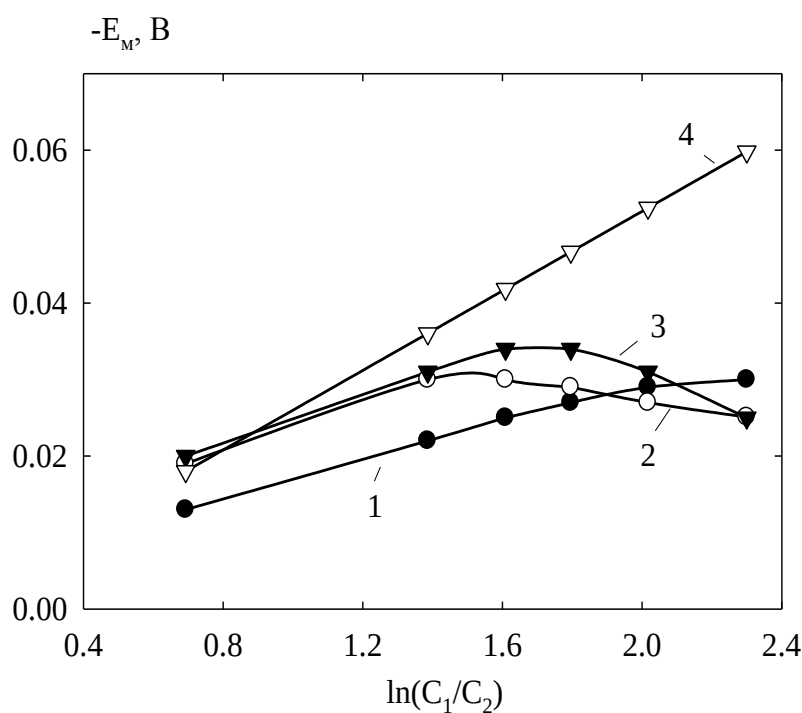
Електроліт: NaCl (а), NaF (б). Кількість циклів введення композиту ГДЦ-ОНВ: 1 (1), 2 (2), 3 (3), мембрана, ідеально селективна до катіонів (а, 4) та до аніонів (б, 4).

Проте залежності свідчать про те, що із збільшенням кількості композиту в матриці у розчині NaCl посилюються аніонообмінні властивості, а у розчині NaF – катіонообмінні. Слід зазначити, що найбільш близькими до ідеальних є значення,

отримані у розчині NaF для мембрани, до якої іонообмінний композит було введено однократно [117, 118].

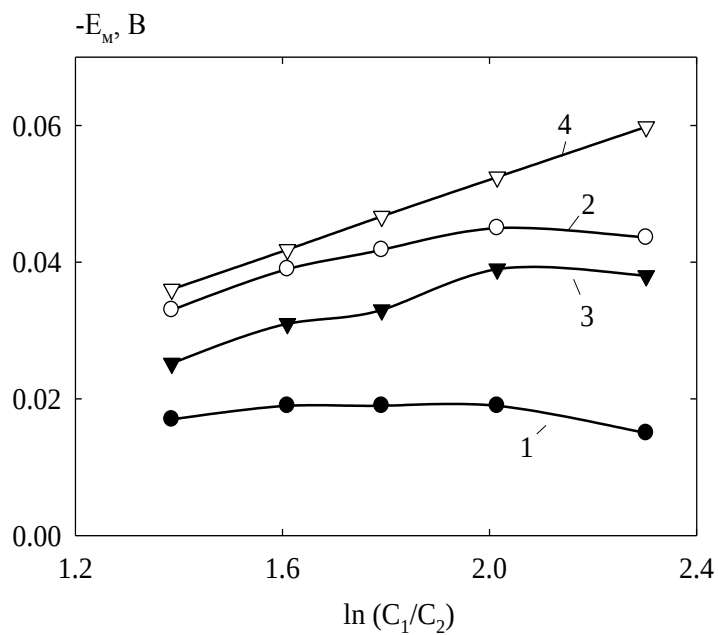
4.4.3 Мембранний потенціал у кислих розчинах

Залежності мембранного потенціалу від $\ln \frac{C_1}{C_2}$, отримані у розчинах HCl та HF наведені на рис. 37. Вимірювання проводили у розчинах HCl та HF. Концентрація зовнішнього розчину становила 10 моль м⁻³, а внутрішнього – 20-100 моль м⁻³. Показано, що селективність мембран до іонів F⁻ зростає із підвищенням концентрації розчину для мембран із 2- та 3-кратним заповненням. У випадку однократно заповненої мембрани її селективність, навпаки, погіршується.



а

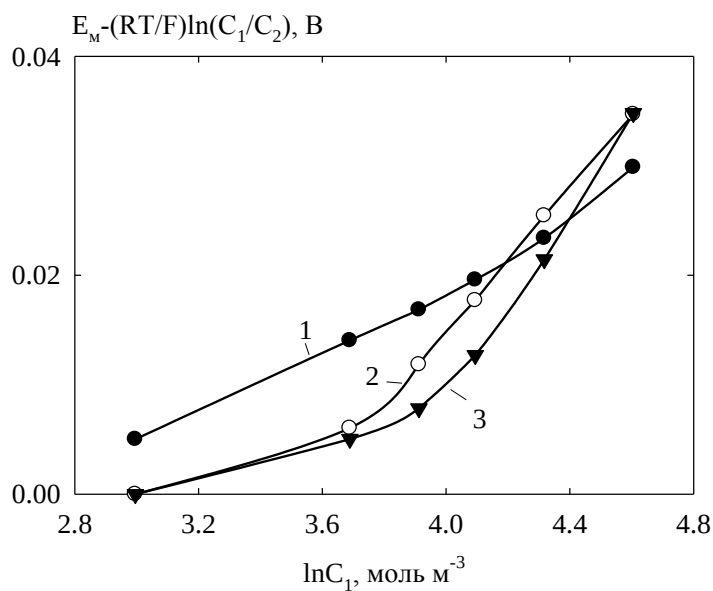
Рисунок 37 – Залежності мембранного потенціалу від $\ln \frac{C_1}{C_2}$, отримані у розчинах HCl (а) та HF (б). Кількість циклів введення композиту ГДЦ-ОНВ: 1 (1), 2 (2), 3 (3), мембрана, ідеально селективна до аніонів (4).



б

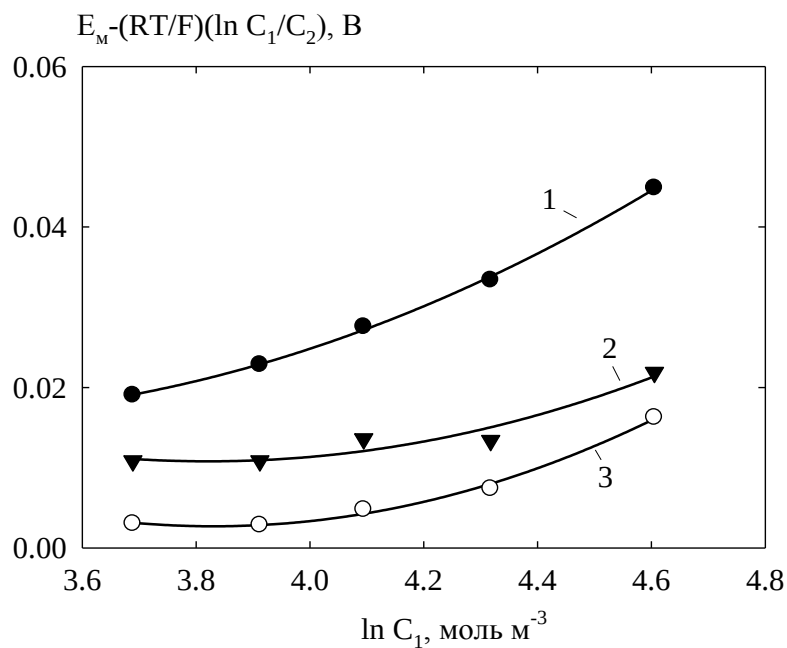
Рисунок 37 – продовження

Відхилення зареєстрованих мембранних потенціалів для мембран з різним вмістом композитів від ідеальних величин наведено на рис. 38.



а

38 – Відхилення мембранного потенціалу від ідеального значення як функції $\ln C_1$, отримані у розчинах HCl (а) та HF (б). Кількість циклів введення композиту ГДЦ-ОНВ: 1 (1), 2 (2), 3 (3).



б

Рисунок 38 – продовження

Числа переносу, отримані за формулою (11), наведені на рис. 39 і 40 як функції від ефективної концентрації електроліту [79, 107].

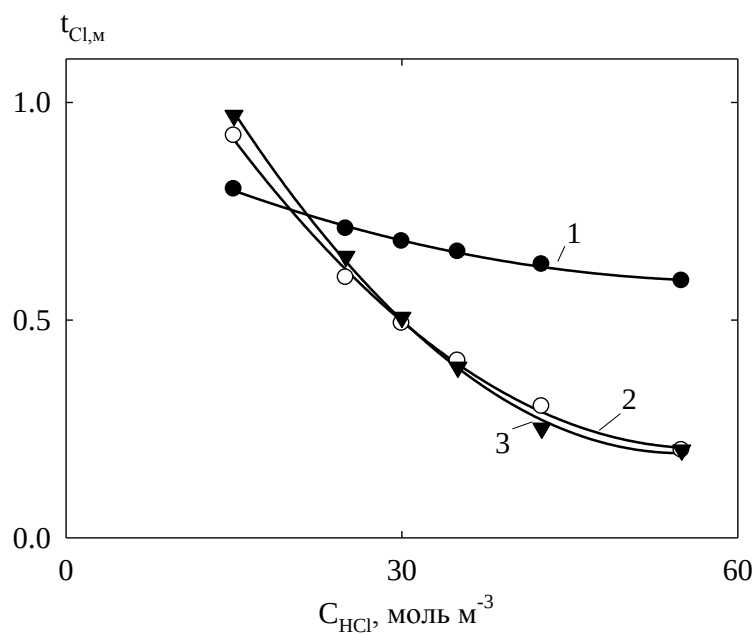


Рисунок 39 – Залежність чисел переносу Cl^- від ефективної концентрації кислоти. Кількість циклів введення композиту ГДЦ-ОНВ: 1 (1), 2 (2), 3 (3).

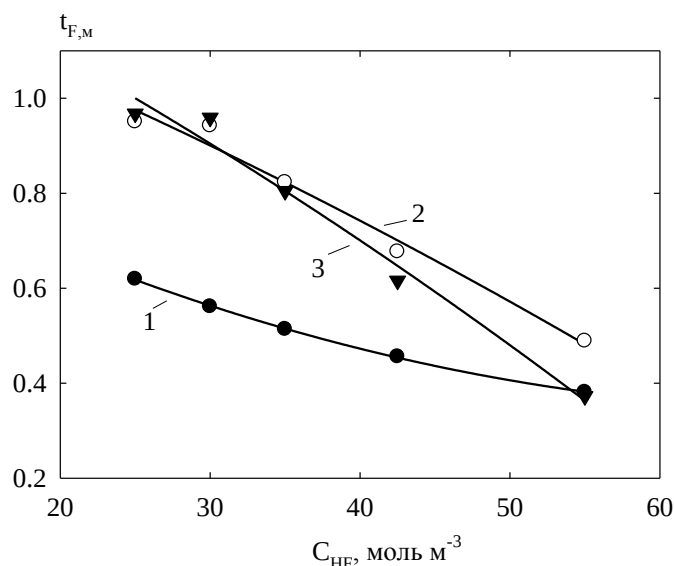


Рисунок 40 – Залежність чисел переносу F^- від ефективної концентрації кислоти. Кількість циклів введення композиту ГДЦ-ОНВ: 1 (1), 2 (2), 3 (3).

Зробимо тепер деякі кількісні оцінки. Числа переносу іонів, які реалізуються у розчинах HF та HCl запишемо як:

$$t_{F,i} = \frac{\bar{u}_F \bar{C}_F}{\bar{u}_F \bar{C}_F + \bar{u}_H \bar{C}_H}; \quad (8)$$

$$t_{Cl,i} = \frac{\bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl}}{\bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl} + \bar{u}_H \bar{C}_H}. \quad (9)$$

Величини, які стоять у знаменнику, являють собою електропровідність мембран, κ_i . Як свідчать дані [121, 122], величина κ_i пропорційна електропровідності зовнішнього розчину, тобто

$$\kappa_i = a \kappa_{HF}, \quad (10)$$

$$\kappa_i = b \kappa_{HCl}, \quad (11)$$

де a та b – коефіцієнти пропорційності. Співвідношення чисел переносу, таким чином, можна записати як:

$$\frac{t_{F,i}}{t_{Cl,i}} = \frac{\bar{u}_F \bar{C}_F b \kappa_{HCl}}{a \kappa_{HF} \bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl}}, \quad (12)$$

або:

$$\frac{t_{F,i}}{t_{Cl,i}} = \frac{b \bar{u}_F \bar{C}_F \rho_{HF}}{a \bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl} \rho_{HCl}}, \quad (13)$$

де ρ_{HF} та ρ_{HCl} - питомі опори зовнішніх розчинів. Множник $\frac{b \bar{u}_F \bar{C}_F}{a \bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl}}$, який може бути знайдено із залежності $\frac{t_{F,i}}{t_{Cl,i}} - \frac{\rho_{HF}}{\rho_{HCl}}$ (рис. 41), вочевидь, характеризує співвідношення електропровідностей іонів F^- та Cl^- із поправкою на екрануючий ефект матриці. Вказане співвідношення, вочевидь, вказує, як буде змінюватися вибіркковість дії мембрани відносно вказаних іонів із зміною електропровідності (концентрації) розчинів.

Тангенс кутів нахилу прямих становить -0.46, 1.68 та 2.56 для мембран, кількість циклів введення композиту до яких становила 1, 2 та 3 відповідно. Видно, що селективність мембран до іонів F^- зростає із підвищенням концентрації розчину для мембран із 2- та 3-кратним заповненням.

У випадку однократно заповненої мембрани її селективність, навпаки, погіршується. Оскільки співвідношення $\frac{\rho_{HF}}{\rho_{HCl}}$ зростає із збільшенням концентрації розчинів (відповідно, $\frac{\kappa_{HCl}}{\kappa_{HF}}$ збільшується), покращення селективності, ймовірно, пов'язано із більш високим вмістом іонів F^- у внутрішньопоровому шарі ПЕШ у порівнянні із Cl^- , а з іншої сторони – більш високим внеском у загальну провідність композиту, який містить складову, селективну до фторид-іонів.

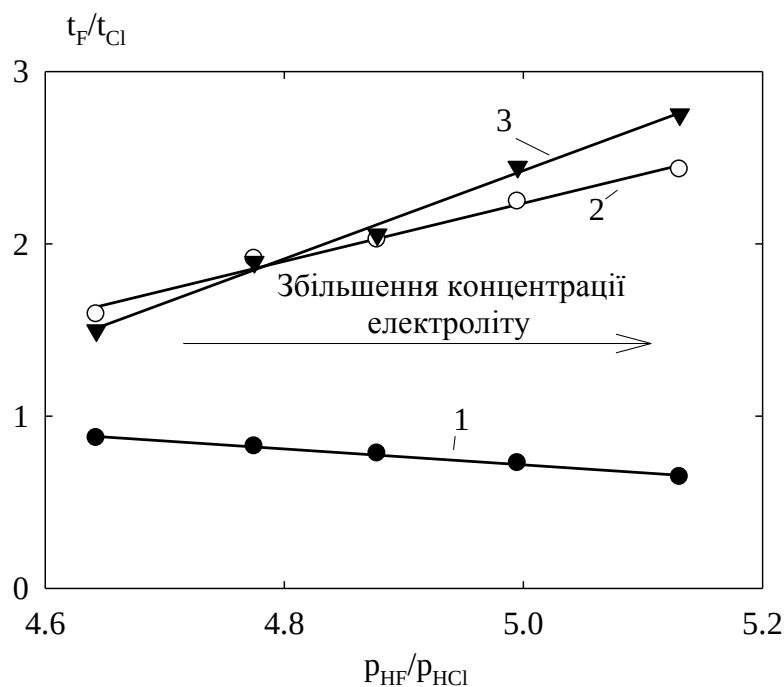


Рисунок 41 – Залежність співвідношення $\frac{t_{F,i}}{t_{Cl,i}}$ від $\frac{\rho_{HF}}{\rho_{HCl}}$. Кількість циклів введення композиту ГДЦ-ОНВ: 1 (1), 2 (2), 3 (3).

Приблизно розрахувати числа переносу у змішаному розчині, концентрація у якому HCl та HF є однаковою, можна, виходячи із наступних міркувань. Потенціометричні числа переносу, фактично, відповідають виходу за струмом у тому випадку, коли співвідношення між вмістом електроліту у більш та менш концентрованих розчинах є не надто великою. У нашому випадку це відповідає початковій ділянці залежностей число переносу- ефективна концентрація розчину. Для пари змішаних розчинів, які містять (моль дм³): 5 HF та 5 HCl (менш концентрований), 20 HF та 20 HCl (більш концентрований), числа переносу аніонів дорівнює:

$$t'_{F,i} + t'_{Cl,i} = \frac{t_{F,i} + t_{Cl,i}}{2}, \quad (14)$$

тут $t'_{F,i}$ та $t'_{Cl,i}$ - числа переносу у змішаному розчині. Для мембран, заповнених 1, 2- та 3-кратно, величини $t'_{F,i} + t'_{Cl,i}$ становлять 0.66, 0.77 та 0.8 відповідно. Допускаючи, що:

$$\frac{t'_{F,i}}{t'_{Cl,i}} = \frac{t_{F,i}}{t_{Cl,i}}, \quad (15)$$

і комбінуючи рівняння (48) і (49), можна оцінити вихід за струмом, коли у відділенні знесолення знаходиться розчин, який містить (моль дм³): 12.5 HF та 12.5 HCl. Результати наведені на рис. 42 [117, 123].

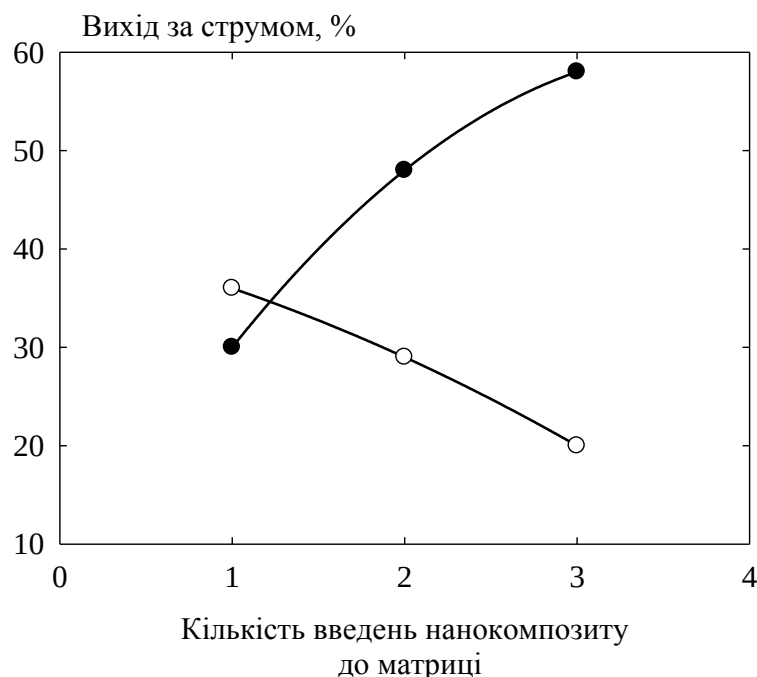


Рисунок 42 – Розрахований вихід за струмом F^- та Cl^- для мембран, модифікованих композитом ГДЦ-ОНВ.

4.4.4 Зарядова селективність та потенціометричні числа переносу.

Наявність іоніту в порах, безумовно, визначає зарядову селективність композиційної мембрани, залежну від концентрації розчинів по обидва її боки.

Ефективна концентрація (C) може бути розрахована як $\frac{C_1 + C_2}{2}$. Залежність чисел переносу Cl^- від C наведена на рис. 43.

Аналіз даних рисунка дозволяє заключити, що при концентрації розчину 0.0015 моль дм^3 числа переносу досягають значень 0.8-0.97.

Необхідно особливо підкреслити, що при $C = 0.055$ моль дм^3 числа переносу Cl^- для досліджуваних матеріалів дещо перевищують 0.5, що вказує на зарядову селективність мембран в області достатньо концентрованих розчинів. Слід також зазначити, що конвективний перенос може дещо змінювати залежності $t_i - C_i$ внаслідок чого експериментальні числа переносу протиіонів можуть виявитися заниженими

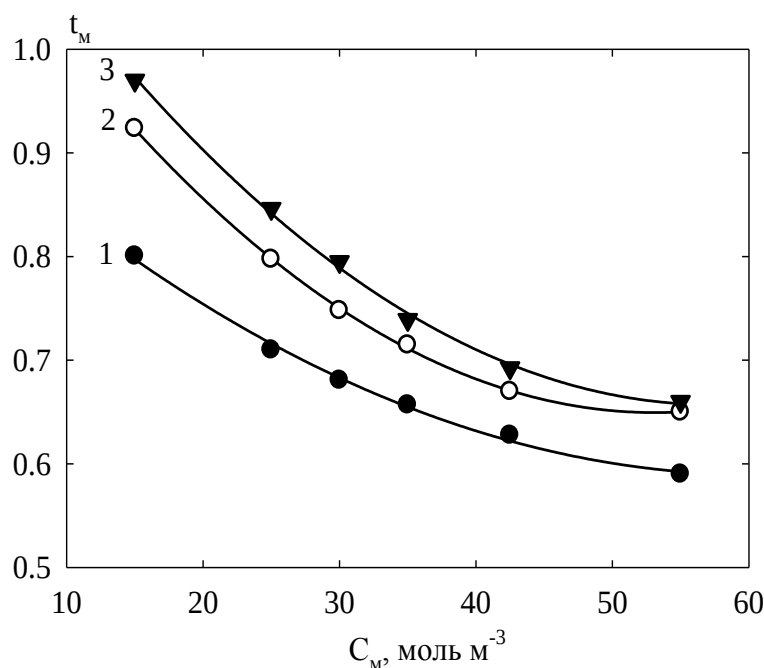


Рисунок 43 – Залежності чисел переносу протиіонів Cl^- від ефективної концентрації розчину електроліту, де 1, 2, 3- цикл модифікування.

Значення, при якому число переносу протиіонів досягає 1, може бути знайдено екстраполяцією кривих $t_i - C$. При цьому дифузні складові внутрішньопорових подвійних електричних шарів (ПЕШ) є перекритими. Величина, що відповідає 1, являє собою об'ємну концентрацію протиіонів в шарі іоніту, звідки приблизно може

бути розрахована величина обмінної ємності іоніту, A_i (як $\frac{C_i V_i}{m_i}$). Значення A_i , визначені потенціометричним методом, дещо нижче оцінених за сорбцією Cl^- , хоча і є величинами того ж порядку. Це додатково підтверджує припущення про формування зарядової селективності мембран за рахунок шару іоніту. Зарядова селективність мембран визначається функціональними групами, локалізованими на зовнішній поверхні частинок іоніту, які знаходяться в порах матриці, в той час як сорбція здійснюється як на зовнішній, так і на внутрішній поверхні шару [107, 124, 125].

Товщина щільної частини ПЕШ (λ_1) становить [126]:

$$\lambda_1 = \frac{A^2}{F(\eta_u^2 + 4A^2C)^{0.5}}. \quad (16)$$

Тут $A = (2\varepsilon_0 RT)^{0.5}$ ($1.88 \cdot 10^{-3}$ Кл (моль м) $^{0.5}$ при $T=298$ К), ε_0 - діелектрична стала, ε - діелектрична проникність, η_u - щільність заряду, яка визначається у відповідності з рівнянням [127]:

$$\eta_e = \frac{A_e F}{S_e}, \quad (17)$$

Товщину дифузної складової ПЕШ розраховують за формулою [128]:

$$\lambda_2 = \left(\frac{\varepsilon_0 RT}{2F^2 NC} \right)^{0.5}, \quad (18)$$

Так званий дебаївський радіус екранування визначається як $\frac{r}{\lambda_1 + \lambda_2}$ [128]. Якщо дифузні складові ПЕШ перекриті, тобто справедливою є нерівність:

$$\left(\left(\frac{r}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) < 1 \right), \quad (19)$$

для розрахунку концентрації коіонів у фазі мембрани (C_i') може бути застосований підхід Доннана [128], у відповідності з яким:

$$C_i' = -\frac{A_b}{2} + \sqrt{\frac{\dot{A}_e^2}{4} + \tilde{N}^2}, \quad (20)$$

При знайденій обмінній ємності іоніту, яка відповідає $t_i = 1$, концентрація коіонів H^+ дорівнює 0. На підставі даних рис. 43 радіус пор, які визначають зарядову селективність, оцінений у відповідності із виразом (18) (табл. 8).

Таблиця 8 – Характеристики мембран

N циклу модифікування	A , ммоль $г^{-1}$		r , нм	
	Na^+	Cl^-	Формула (18)	Формула (22)
0	0.44	0,007	—	—
1	0.07	0,007	6	3
2	0.07	0,008	4	3
3	0.07	0,01	3	3

Знайдено, що ці пори є нанорозмірними. Їх радіус може бути також оцінений згідно з рівнянням [127]:

$$t_m = t \frac{1 + \frac{FrC}{k\eta}}{t + \frac{FrC}{k\eta}}, \quad (21)$$

де k – коефіцієнт форми (2.8 для пор, які утворені глобулами), t – число переносу протиіонів у розчині (0.18). $t_i > 0.5$. Рівняння (21) отримано для чисел переносу у випадку, коли різниця концентрацій розчинів по обидві сторони мембрани наближується до нуля.

Крім того, оскільки ГДЦ відноситься до слабкокислотних іонітів, густина заряду залежить від концентрації розчину. Щоб розділити ці два фактори, застосуємо такий прийом. При достатньо високому вмісті кислоти у розчині функціональні групи дисоційовані повністю і щільність заряду не залежить від концентрації, іншими словами, $\frac{d\eta}{dC} \rightarrow 0$. Для визначення максимальної концентрації, за якій числа переносу протиіонів через мембрану перевищують 0.5 (тобто, коли мембрана виявляє електрохімічну активність), запишемо вираз (21) у вигляді:

$$\eta = \frac{rFC}{tk} \frac{t_i - t}{1 - t_i} \quad (22)$$

При диференціюванні функції (22) варто враховувати, що величина t_m залежить від концентрації розчину. Таким чином, вираз (22) являє собою складну функцію, диференціювання якої призводить до:

$$\frac{d\eta}{dC} = \frac{rFC}{tk} \left(\frac{\frac{dt_i}{dC}}{1 - t_i} + \frac{\frac{dt_i}{dC}(t_i + t)}{(1 - t_i)^2} \right) + \frac{rF}{tk} \frac{(t_i - t)}{(1 - t_i)} \quad (23)$$

Прирівнюючи праву частину рівняння (23) до нуля, отримуємо:

$$C \frac{\frac{dt_m}{dC}(1 - t_m) + \frac{dt_m}{dC}(t_m + t)}{(1 - t_m)^2} + \frac{t_m - 2t}{1 - t_m} = 0 \quad (24)$$

або:

$$C \frac{dt_i}{dC} (1+t) + t_i - 2t - t_i^2 + 2tt_i = 0, \quad (25)$$

Оскільки $t_i^2 \ll 1$ та $tt_i \ll 1$, рівняння (25) приймає вигляд:

$$\frac{dt_i}{dC} = \frac{a}{C}, \quad (26)$$

де $a = \frac{2t - t_i}{1+t}$. Позитивне значення C забезпечується за рахунок того, що $\frac{dt_i}{dC} < 0$ та

$2t - t_i < 0$. Рівняння (22), дає, вочевидь, найбільш достовірні результати при різниці

$\left| \frac{dt_i}{dC} \right| - \left| \frac{a}{C} \right|$, яка є найбільш близькою до 0. Для низькозаповненої мембрани (рис. 44)

максимальна концентрація розчину, за якої мембрана виявляє електрохімічну активність, становить 42 моль м⁻³, а для більш високозаповнених – 35 моль м⁻³.

Це свідчить про зміну складу наповнювача після другого та третього циклів модифікувань. При даних значеннях концентрацій, вочевидь, іонообмінна ємність досягає постійних значень і $\frac{d\eta}{dC} \rightarrow 0$.

При більш низьких концентраціях зростання величини $\frac{dt_i}{dC} - \frac{a}{C}$ обумовлено, вірогідно, деяким зменшенням щільності заряду, а при більш високих – формуванням концентраційного профілю у мембрані.

Радіуси пор, розраховані для знайдених концентрацій за формулою (17), відповідають даним, отриманим за формулою (18) та результатам порометричних вимірювань (максимум при 8 нм, див. рис. 33). Більше того, ці значення не протирічать результатам порометричних вимірювань: величини r відповідають підйому кривих $V-r$ [107]

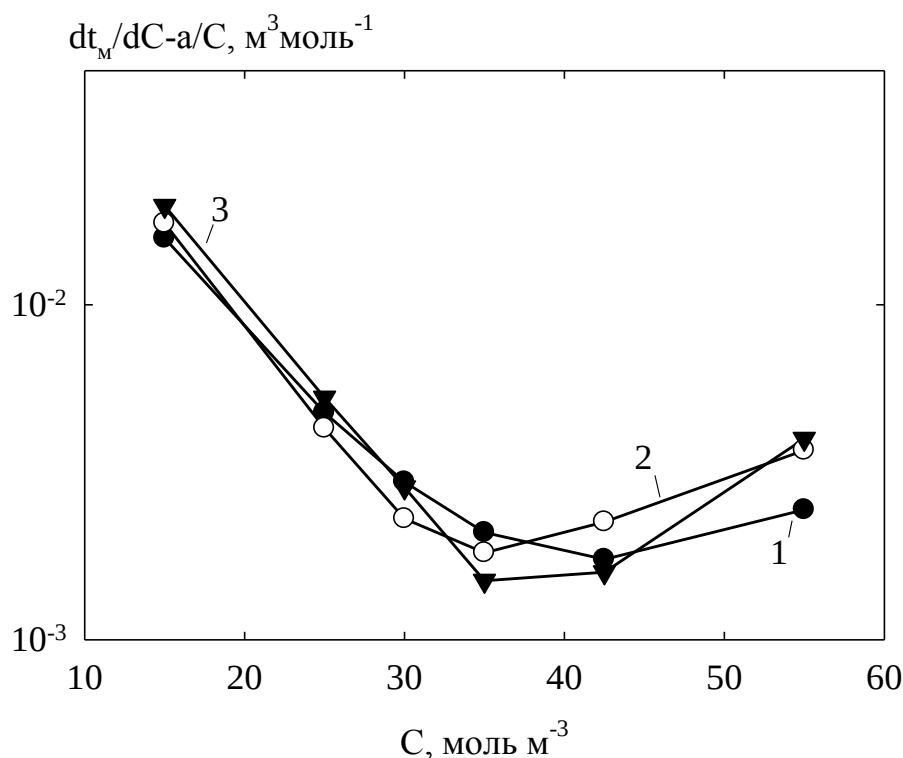


Рисунок 44 – Залежності різниці $\left| \frac{dt_i}{dC} \right| - \left| \frac{a}{C} \right|$ від ефективної

концентрації розчину електроліту для мембран, де 1, 2, 3 – цикл модифікування.

4.5 Електропровідність та відхилення від закону Арчі

Вивчали композиційні мембрани, модифіковані композитом ГДЦ-ОНВ, в якості електроліту використовували розчини H_2SO_4 . Опір мембрани визначали як різницю між опорами комірки з мембраною та без мембран [121]. Типову залежність електропровідності композиційної мембрани (κ_m) від концентрації розчину наведено на рис. 46. Як видно, залежність має лінійний характер.

За умов, коли поверхнева провідність (провідність за рахунок іонів дифузної складової внутрішньопорового електричного шару) не визначає загальну електропровідність, величина останньої відповідає закону Арчі [121]:

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = F_R = \varepsilon_0^{-m}, \quad (27)$$

Тут κ та κ_m – електропровідність водного розчину та мембрани відповідно, $\frac{\kappa}{\kappa_m}$ – коефіцієнт резистивності, (зазвичай $1 \leq m \leq 3$). m – константа, κ – електропровідність вільного розчину.

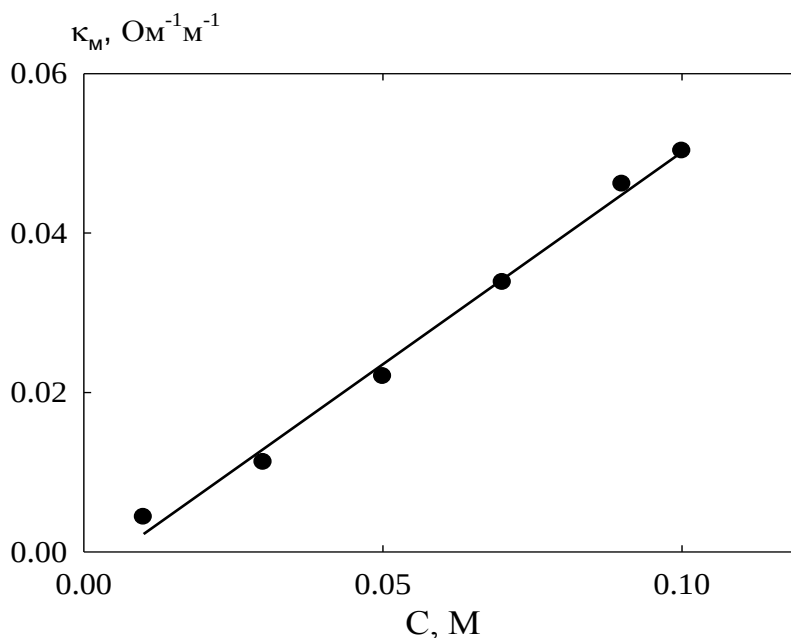


Рисунок 46 – Типова залежність електропровідності композиційної мембрани від концентрації розчину H_2SO_4 .

Зазвичай $1 \leq m \leq 3$ або $2 \leq m \leq 3$ [122, 129]. Для матеріалів, що складаються з ідеальних сферичних частинок (необов'язково однакових за розміром) $m=1.5$ [128-132].

Неорганічні композиційні мембрани демонструють відхилення від закону Арчі за умови практично повної відсутності поверхневої провідності, про що свідчить нелінійність залежності $\log F_R - \log \varepsilon_0$ (рис. 47).

Це відрізняє неорганічні композиційні мембрани від інертних діафрагм.

Оскільки товщина дифузної складової внутрішньопорового подвійного електричного шару становить ≈ 1 нм при концентрації кислоти 100 моль m^{-3} , цей вплив є можливим для нанорозмірних пор, які відносяться до вторинної пористості, що формується в керамічній матриці внаслідок модифікування, тобто внаслідок блокування пор матриці неорганічними частинками модифікатору.

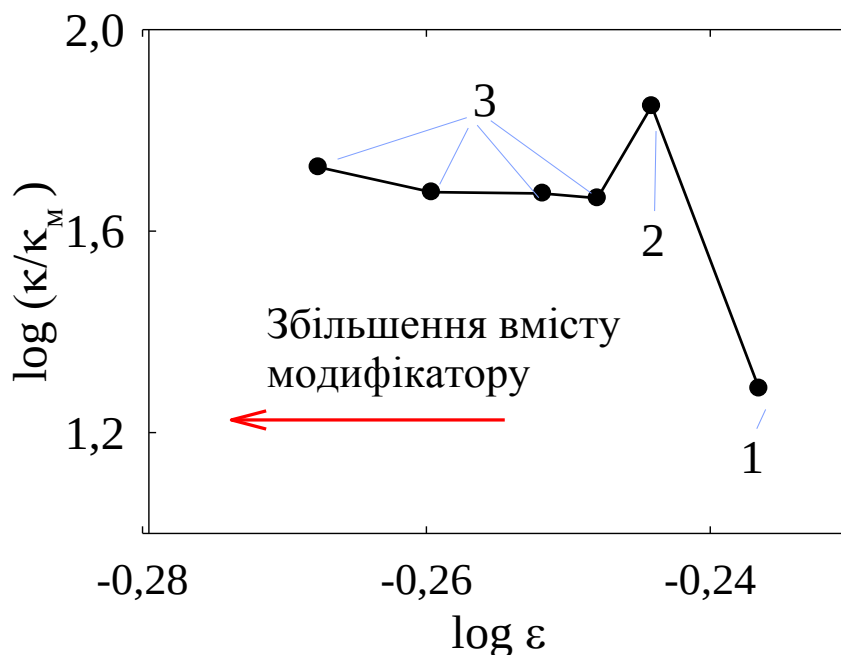


Рисунок 47 – Залежність коефіцієнту резистивності композиційних мембран від пористості ($C=0.1$ М). Мембрани: немодифікована керамічна (1), модифікована ГДЦ (2) та композитом (3).

Модифікування призводить до зменшення коефіцієнту резистивності у $\approx 2.5-3.5$ рази в порівнянні з немодифікованою мембраною [107, 134, 135].

4.6 Структура композиційних мембран

Аналіз диференціальних порогам дозволяє зробити висновок, що вибірковість композиційних мембран по відношенню до іонів того або іншого знаку заряду обумовлена блокуванням пор матриці, утворених великими частинками II композиту. Дані TEM свідчать про те, що такі частинки являють собою як агрегати частинок I. Пори, що формують зарядову селективність утворені частинками II модифікатору. На підставі результатів порометричних і потенціометричних вимірювань, а також даних СЕМ і TEM мікроскопії (рис. 45), запропонована структура неорганічних композиційних мембран.

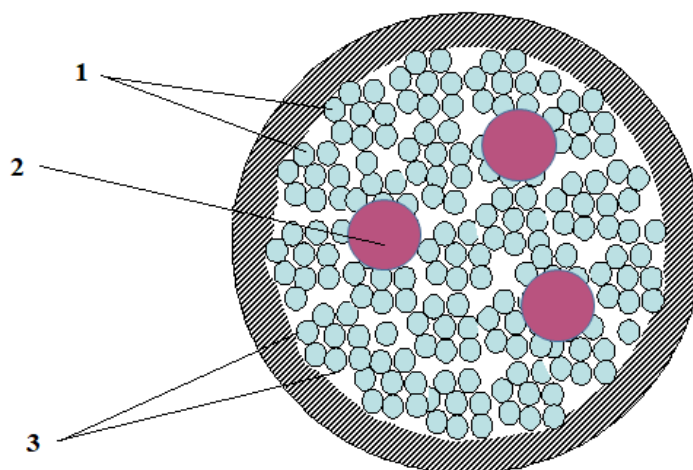


Рисунок 45 – Структура композиційних мембран: частинки композиту I (1), частинки ОНВ (2), частинки композиту II (3).

Матрицю формують великі частинки, які утворюють макропори, на поверхні яких епізодично розташовуються частинки композиту ГДЦ-ОНВ (I) та їх агрегати (II), діаметр останніх – 170 нм. Діаметр найдрібніших частинок становить 10 нм. Частинки II утворюють більш складні агломерати, тим не менш, пори між цими частинками блокуються частинками II.

4.7 Висновки до розділу 4

- Встановлено, що модифікування керамічної матриці призводить до зміни пористої структури: відбувається збільшення мікропористості та зменшення мезопористості, що є важливою умовою для формування зарядової селективності та селективності до тих чи інших іонів.
- Аналіз диференціальних порогам дозволяє зробити висновок, що виникнення зарядселективних властивостей мембран зумовлено блокуванням макропор матриці частинками композиту ГДЦ-ОНВ. Модифікатор ізолює порожнини мікронних розмірів, які діагностуються порометричним методом як домінуючі. Наявність мікропор обумовлює зарядову селективність мембран, а макропор – значну електропровідність композиційних мембран.

- Знайдено, що мембрани, модифіковані композитом ГДЦ-ОНВ, на відміну від немодифікованої керамічної матриці, набувають зарядової селективності у розчинах HCl та HF у межах концентрацій 10-100 моль м⁻³. Ця властивість посилюється від циклу до циклу: числа переносу протиіонів досягають 0.98. Водночас, у нейтральних розчинах NaF мембрани виявляють більшу спорідненість до катіонів, ніж у випадку NaCl. Ця тенденція посилюється із збільшенням кількості композиту в матриці. Даний факт може бути обумовлений специфічною сорбцією фторид-аніонів, що призводить до зменшення густини заряду.
- У кислому середовищі мембрани характеризуються підвищеною вибірковістю до йонів F⁻ у порівнянні з йонами Cl⁻: відповідне співвідношення чисел переносу досягає 2.8. Таким чином, можна передбачити, що йони F⁻ будуть переважно вилучатися з комбінованого розчину у кислому середовищі. Для знефторення води конструкція електродіалізного апарату повинна забезпечувати попередню корекцію рН: така корекція необхідна і після знефторення.
- Встановлено, що композиційні мембрани виявляють аномальні властивості, які відрізняють їх від інертних діафрагм. Показано, що електропровідність мембран не відповідає закону Арчі, що свідчить про внесок поверхневої провідності в електропровідність мембран, що є результатом наявності у їх порах іонітів. Шляхом потенціометричних досліджень встановлено, що розмір пор, які визначають зарядову селективність (потенціометричні числа переносу протиіонів досягають 0.95), знаходиться у нанометровому діапазоні.

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРОДІАЛІЗНЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ HCrO_4^- І F^- ІЗ

КОМБІНОВАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

В цьому розділі розглядаються результати практичного використання композиційних мембран. Досліджено можливість використання мембран, які включають композит ГДЦ-ОНВ із масовою часткою ОНВ 0.41 % для знесолювання розчинів, які містять Cr(VI) . При прокачуванні розчину, який очищується, через камеру знесолення (із лінійною швидкістю 0.08 см с^{-1}) процес включав поглинання Cr(VI) іоном та перенос до анодного відділення. Ефективність композиційних мембран порівнювали з керамічною немодифікованою мембраною та мембраною семиразово модифікованою ГДЦ.

Наведено результати досліджень електродіалізного вилучення іонів F^- з комбінованого розчину, який містить надлишок іонів Cl^- при варіюванні густини струму.

5.1 Електродіалізне вилучення F^- із комбінованих розчинів з використанням мембран модифікованих композитом ГДЦ-ОНВ

Для розділення використовували чотирикамерну електродіалізну комірку, конструкція якої відповідала схемі: катодне відділення (відділення концентрування) – полімерна катіонобмінна мембрана – відділення знесолення – неорганічна композиційна мембрана – відділення концентрування – полімерна катіонобмінна мембрана – анодне відділення.

Для виділення катіонів використовували полімерну мембрану *Nafion 117*, для виділення аніонів – керамічну матрицю, мембрану модифіковану ГДЦ та мембрани, модифіковані композитом ГДЦ-ОНВ із різним вмістом останнього (рис. 48). Сумарна концентрація солей в розчині становила $1\text{-}100 \text{ моль м}^{-3}$ при співвідношенні концентрацій NaF та NaCl $1\text{:}5$ [117, 136, 137]. Розділові властивості композиційних мембран порівнювали з неорганічною матрицею та мембраною модифікованою тільки ГДЦ. За допомогою перистальтичного насосу здійснювали рух комбінованого

розчину, який містив NaF та NaCl через камеру знесолювання. Для оцінки розділових властивостей мембран визначали ступінь вилучення, вихід за струмом та числа переносу.

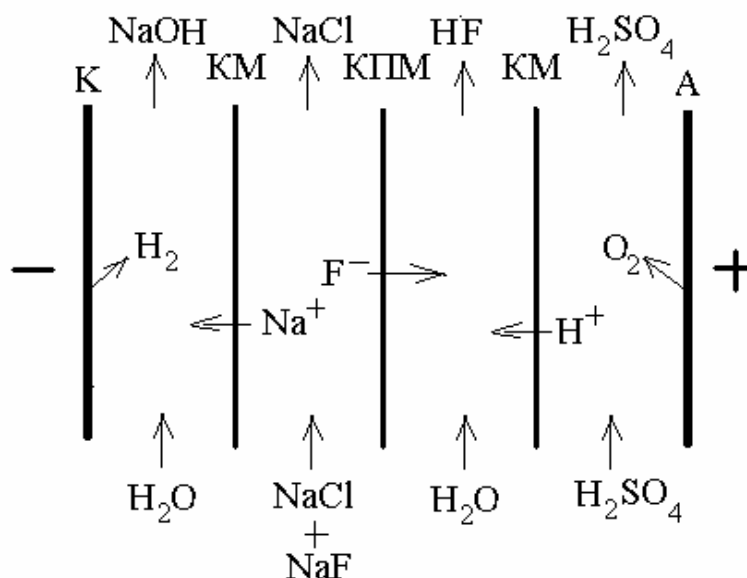


Рисунок 48 – Схема розділення іонів Cl^- і F^- . Умовні позначення:

К – катод, КМ – катіонообмінна мембрана, КПМ – композиційна неорганічна мембрана, А – анод.

При використанні мембрани модифікованої композитом, можна досягти найбільшого розділення аніонів із комбінованого розчину, який містить іони F^- та п'ятикратний надлишок іонів Cl^- : найменші співвідношення концентрацій іонів F^- та Cl^- у діалізаті досягаються саме для композиційної мембрани з найвищою густиною заряду (рис. 49). Найбільше величина $C_{\text{F}}/C_{\text{Cl}}$ 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_{cp}), а композиційні – навіть деяке покращення.

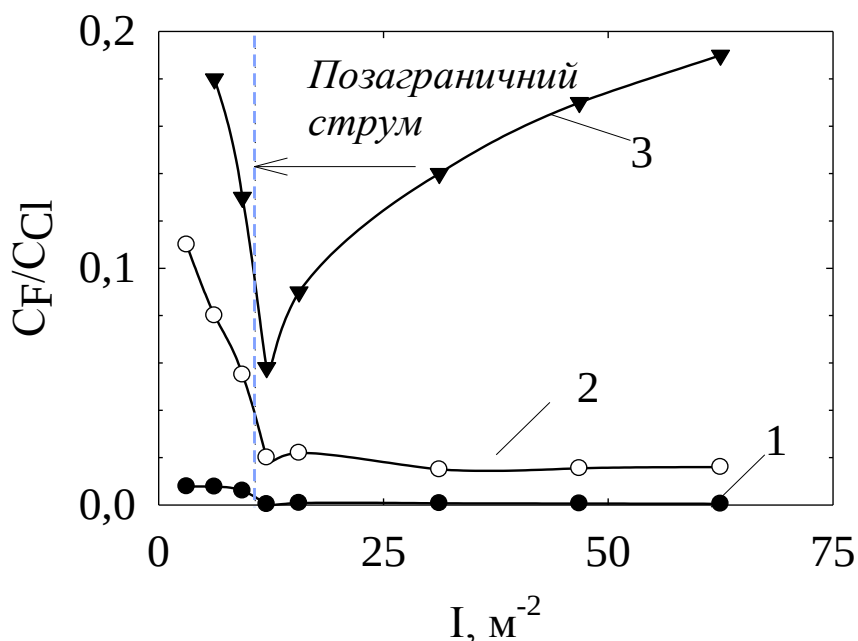


Рисунок 49 – Співвідношення концентрацій F^- і Cl^- на виході із відділення знесолення як функція густини струму. Мембрани: вихідна (1), модифікована ГДЦ (2) та композитом (3, вміст ОНВ– 0.41 %).

Найбільший вихід за струмом ($\approx 100\%$) знайдено для мембран із густиною заряду $0.5-0.96 \text{ Кл м}^{-2}$ (див. табл. 7).

На рис. 50 наведено криві залежностей виходу за струмом іонів F^- і Cl^- для неорганічної матриці, мембрани модифікованої тільки ГДЦ та мембрани модифікованої композитом ГДЦ-ОНВ при густині струму меншу за граничну.

Як видно, серед мембран, модифікованих композитом, найкращу здатність до розділення іонів F^- та Cl^- знайдено саме для мембран із найбільшим співвідношенням ОНВ:ГДЦ, що відповідає 2 та 4 циклам модифікування [117, 138]. Тобто, модифікування керамічної мембрани композитом, який містить високо селективну складову ОНВ надає мембранам розділових властивостей, порівняно з мембранами, модифікованими тільки ГДЦ.

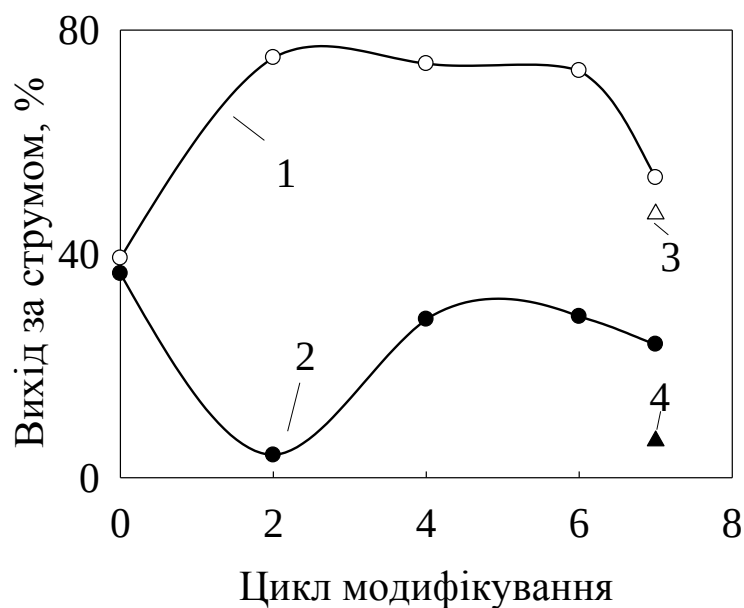


Рисунок 50 – Залежності виходу за струмом аніонів F⁻ (1, 3) і Cl⁻ (2, 4) від кількості циклів модифікування мембран ($i < i_{гр}$): Матриця та мембрани, модифіковані композитом – 1, 2; мембрана, яка містить ГДЦ – 3, 4.

На рис. 51 наведено залежності співвідношення потенціометричних чисел переносу F⁻ та Cl⁻ від питомих опорів розчинів.

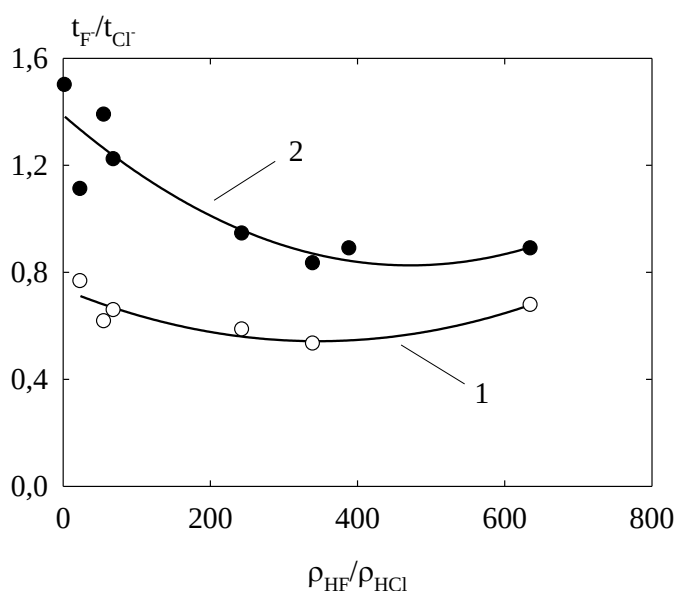


Рисунок 51 – Залежність співвідношення чисел переносу аніонів F⁻ і Cl⁻ від співвідношення питомих електричних опорів розчинів HF и HCl. Мембрани містили ГДЦ-ОНВ (1) і ГДЦ (2)

Характер кривих вказує на селективність композиційних мембрани по відношенню до F^- , порівняно з мембранами, які містять тільки ГДЦ.

Отже, при використанні в якості модифікатора композиту, який містить ГДЦ та ОНВ отримано йонообмінні мембрани, селективні до фторид-аніонів, які, на відміну від відомих іонселективних, можуть бути застосовані для селективного електродіалізного розділення йонів.

5.2 Електродіаліз хромвмісних розчинів

5.2.1 Електродіалізне вилучення $HCrO_4^-$ з водних розчинів

Досліджено можливість практичного використання композиційних мембран, яка включає композит на основі ГДЦ-ОНВ, мембрани модифікованої ГДЦ та неорганічної матриці для електродіалізного вилучення іонів $Cr(VI)$ із комбінованих розчинів. При прокачуванні розчину, який очищується, через камеру знесолення (із лінійною швидкістю 0.08 см с^{-1}) процес включав поглинання $Cr(VI)$ іонітом та перенос до анодного відділення.

Електродіаліз проводили у гальваностатичному режимі при варіюванні густини струму в інтервалі $6-80 \text{ А м}^{-2}$, тобто за умов, які забезпечують перенос через мембрану. При більш низьких значеннях i напруга була нижчою, ніж сумарний потенціал електродів (1.8 В), таким чином, струм був зумовлений реакціями на електродах за участю кисню. Концентрація аніонів $HCrO_4^-$ у розчині, який було виготовлено з $K_2Cr_2O_7$, становила 0.1 моль дм^3 , а $NiSO_4$ та $CuSO_4$ – 0.01 моль дм^3 , рН вихідного розчину корегували до 2 сірчаною кислотою. В усіх випадках використовували розчин саме такого складу. Електродні відділення були заповнені 0.1 моль дм^3 розчином H_2SO_4 (рис.52).

В дослідженому інтервалі густини струму здійснювався перенос аніонів $HCrO_4^-$, а також сульфат-аніонів через неорганічну мембрану до анодного відділення, а H^+ , K^+ , Ni^{2+} і Cu^{2+} – через полімерну до катодного.

В електродних відділеннях відбувався розклад води за схемами:



на аноді і



на катоді. Відновлення Cu^{2+} на катоді:



нівелювалося конкуруючим процесом (2), а іони OH^- , що генерувалися, нейтралізувалися H^+ .

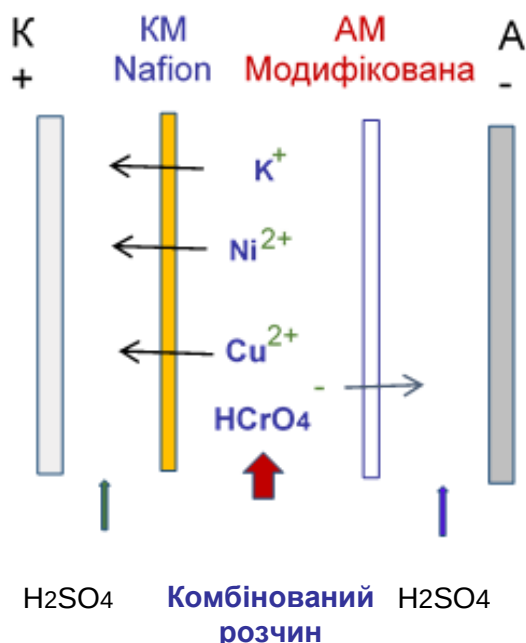


Рисунок 52 – Схема електродіалізного вилучення аніонів HCrO_4^- з комбінованого розчину

Оцінку режимів електродіалізу проводили при аналізі даних електропереносу аніонів Cr (VI). В даному випадку вольтамперні вимірювання, які традиційно використовуються для характеристики мембран, не є ефективними, оскільки вилучення іонів здійснювалося із комбінованого розчину. Поверхня оксидної кераміки в кислому середовищі заряджена позитивно, таким чином, аніони слід розглядати як протиіони, а катіони – як коіони. [107, 139, 140].

5.2.2 Електродіалізне вилучення Cr(VI) із комбінованих розчинів із використанням немодифікованих мембран

Як було знайдено, після години з початку процесу швидкість переносу HCrO_4^- через мембрану була постійною: вміст вказаних аніонів в аноліті ($n_{\text{Cr},a}$) лінійно зростав у часі. Це дає можливість представити результати експериментів у вигляді потоку аніонів через мембрану (N_{Cr} , $N_{\text{Cr}} = \frac{1}{S} \frac{dn_{\text{Cr},a}}{d\tau}$, де S – площа мембрани). Враховуючи кислотність (рН 2-4) і концентрацію Cr(VI) в діалізаті (100 моль м^{-3}), слід говорити про існування в розчині різних іонних форм: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\approx 70\%$), HCrO_4^- ($\approx 28\%$), $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (%). Оскільки умови експерименту проводилися за рН 2-4 і в межах концентрації 0,1 моль/л, можна зробити висновок, що аніон Cr(VI) перебуває у формі HCrO_4^- [141]. Вміст в розчині інших форм (H_2CrO_4 , HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) є незначним і ним можна знехтувати. В той же час, сульфат-аніони знаходилися в основному, у формі SO_4^{2-} (див. дод. 2).

Якщо мембранний електроліз здійснювали при $i < 80 \text{ А м}^{-2}$, напруга у всіх випадках залишалася постійною у часі, а при $i = 80 \text{ А м}^{-2}$ – поступово зростала, що було зумовлено утворенням осаду $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на неорганічній мембрані. Знайдено залежність потоку іонів від густини струму для немодифікованої мембрани (1), мембрани модифікованої ГДЦ (2) та мембрани модифікованої ГДЦ-ОНВ (3) (рис.53).

При вивченні переносу хромат іонів встановлено, що для модифікованих мембран знайдені значно більші потоки іонів, ніж для матриці та мембрани модифікованої ГДЦ. Прямолінійна крива показує залежність потоку від густини струму відповідає дограничному струму. Плато відноситься до граничного і подальше його збільшення до позаграничного струму. Щоб уникнути утворення осадів д-металів, які були присутні у комбінованих розчинах ми працювали в області дограничного струму, а саме $6-2 \text{ А м}^{-2}$.

Рис. 53 ілюструє залежність потоку HCrO_4^- до аноліту від густини струму. Крива $N_{\text{Cr}}-i$ демонструє швидке збільшення в області низьких значень i , розмите плато ($i = 35 \div 65 \text{ А м}^{-2}$) і різкий підйом ($i > 65 \text{ А м}^{-2}$).

Оскільки $C_{Cr} \gg C_{SO_4}$, а концентрації $HCrO_4^-$ були одного порядку, граничний струм розраховували із урахуванням коефіцієнту масопереносу $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Внесок у перенос інших форм $Cr(VI)$, а також SO_4^{2-} не враховували ($C_{Cr} \gg C_{SO_4}$).

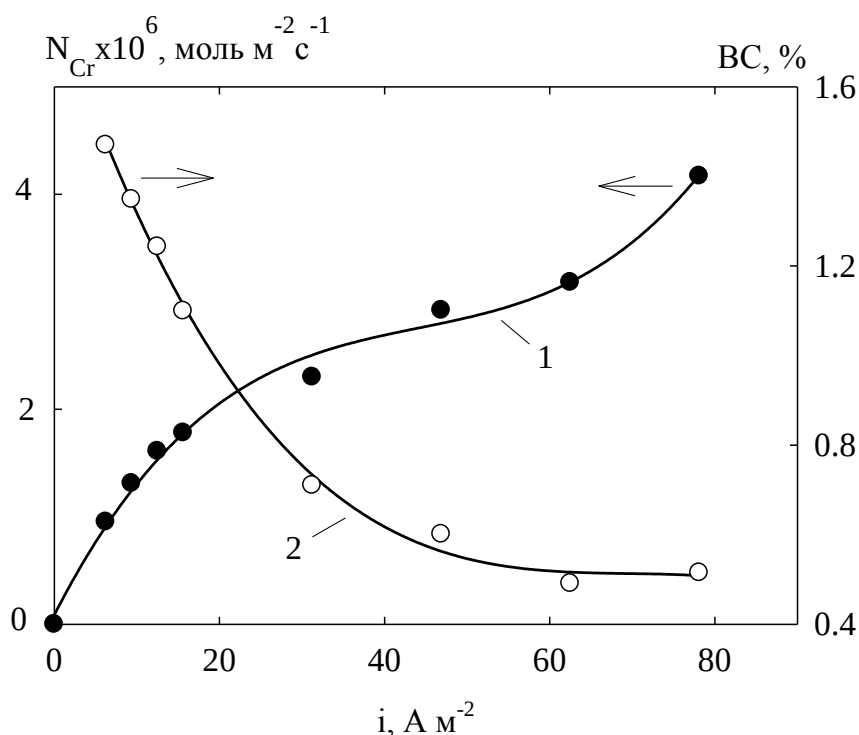


Рисунок 53 – Потік іонів $Cr(VI)$ через немодифіковану мембрану (1) та вихід за струмом (2).

Вважали, що електронейтральність розчину забезпечують тільки H^+ і K^+ , а присутність двозарядних катіонів в розчині до уваги не приймали. Результати представлені в табл. 9 (тут u_{Cr} – рухливість іонів в розчині).

Таблиця 9 – Граничний струм, зумовлений аніонами $HCrO_4^-$ (електропровідність розчину – $2.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$)

Форма іонів	$u_{Cr}, \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	$C_{Cr}, \text{ моль м}^{-3}$	$i_{zp}, \text{ А м}^{-2}$
$HCrO_4^-$	$4.3 \cdot 10^{-8}$	28	8.6
$Cr_2O_7^{2-}$	$8.6 \cdot 10^{-8}$	35	32.4

У відповідності із розрахунками, сумарний граничний струм для домінуючих форм аніонів складає $\approx 41 \text{ А м}^{-2}$ (рис. 54). Водночас, згідно даним рис. 53, граничний струм становив $\approx 25 \text{ А м}^{-2}$.

Відповідно, підйом кривої $N_{Cr} - i$ при $i < 25 \text{ А м}^{-2}$ відповідає дограничному струму [107].

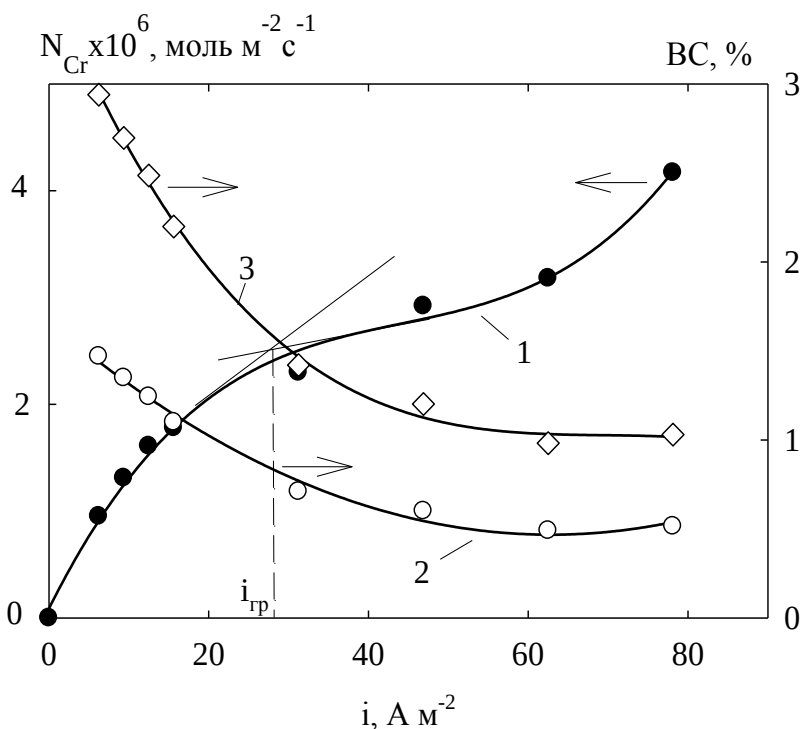


Рисунок 54 – Потік іонів HCrO_4^- через немодифіковану мембрану (1) і вихід за струмом, розрахований для HCrO_4^- (2) і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (3).

Тим не менше, вихід за струмом, розрахований як:

$$BC = \frac{z_{Cr} F N_{Cr}}{i} \times 100\%, \quad (28)$$

в цьому інтервалі складає $1.1 \div 1.5 \%$ і зменшується зі зростанням величини i .

Низький вихід за струмом, без сумнівів, зумовлений дифузією електроліту (H_2CrO_4 і H_2SO_4) через мембрану в напрямку, протилежному міграційному потоку аніонів. З іншої сторони, відсутність зарядової селективності у мембрани передбачає

і міграційний перенос коіонів H^+ із анодного відділення в центральну камеру. У цьому випадку граничний струм виражається рівнянням:

$$i_{ad} = (1 + \frac{z_{Cr}}{z_H}) z_{Cr} F k_{Cr} C_{Cr} + (1 + \frac{z_{SO_4}}{z_H}) z_{SO_4} F k_{SO_4} C_{SO_4} - z_H F \bar{N}_H, \quad (29)$$

Тут N_H – потік коіонів через мембрану.

Дійсно, експериментальне значення граничного струму є меншим розрахованих величин. Таким чином, низькі значення виходу за струмом, отримані для аніонів $HCrO_4^-$, пов'язані з переносом іонів із анодного відділення: дифузією електроліту (спільним транспортом катіонів та аніонів) і міграцією H^+ . Додатковим доказом правильності оцінки граничного струму є незалежність швидкості переносу при $i < 25$ А м⁻² від швидкості розчину: знайдено, що часові залежності величин $n_{Cr,a}$ практично співпадають.

Граничний та позаграничний струм спостерігається і у випадку мембран, модифікованих ГДЦ (7 циклів) та ГДЦ-ОНВ (4 цикла) (рис. 55). Що, ймовірно, пов'язано з блокування макропор керамічної матриці в результаті модифікування.

Зменшення виходу за струмом аніонів $HCrO_4^-$ зі зростанням густини струму (рис. 53) при $i < i_{cp}$ пов'язано, вочевидь, із конкуруючим переносом катіонів $HCrO_4^-$ і H^+ . Міграційний потік $HCrO_4^-$ і H^+ через мембрану визначається згідно відповідної складової рівняння Нернста-Планка [114], записаної як:

$$N_{Cr} = \bar{u}_{Cr} \bar{C}_{Cr} i \bar{\rho}, \quad (30a)$$

$$N_{Cr} = \bar{u}_{Cr} \bar{C}_{Cr} i \bar{\rho}, \quad (30б)$$

Тут $\bar{u}$ – рухливість іонів в мембрані, $\bar{\rho}$ – її питомий опір. При відсутності зарядової селективності у мембран, можна вважати, що $\bar{C}_{Cr} = z_{Cr} \bar{C}_H$. Оскільки у вільній воді, яка

міститься в порах, $\bar{u}_H > \bar{u}_{Cr}$, швидкість зростання потоку коіонів зі збільшенням струму вище, ніж протиіонів.

Розмите плато на кривій $N_{Cr} - i$ пов'язано з нерівномірним виснаженням при поверхневого шару розчину з приймаючої сторони мембрани, а також з нерівномірним руйнуванням цього шару. В міжмембранному відділенні з нерівномірним розподіленням товщини гідродинамічно нерухомого шару при зростанні струму граничний стан настає неодноразово на різних ділянках. Цей стан досягається при менших значеннях i на ділянках із більшою товщиною приповерхневого шару розчину, оскільки в цьому випадку більша частина перепаду напруги буде припадати на дифузійний шар, а менша – на ядро потоку в каналі.

В області $i > i_{np}$ зниження виходу за струмом аніонів HCrO_4^- зумовлено розкладом води на мембрані.

Різкий підйом кривої $N_{Cr} - i$ в області високих струмів пов'язаний із появою надграничного стану, який відносять до внеску переносу продуктів дисоціації води, ефекту екзальтації, електроконвекції або гравітаційної конвекції, викликані градієнтами концентрації та температури. Тим не менше, інтенсивний розклад води на поверхні мембрани сприяє осадоутворенню у відділенні знесолювання внаслідок локального збільшення концентрації солей на поверхні мембрани. Тому в області високих концентрацій даний спосіб інтенсифікації масопереносу є досить неефективним.

Рис. 55 ілюструє вольт-амперні залежності (отримані за двоелектродною схемою) для мембранної системи, яка включає немодифіковану мембрану: експериментальну та розраховану за омічним співвідношенням із використанням значення опору R , оціненого з імпедансних даних (8 Ом).

Видно, що в обох випадках вольтамперні залежності носять лінійний характер, а розраховані значення E на багато нижчі експериментальних.

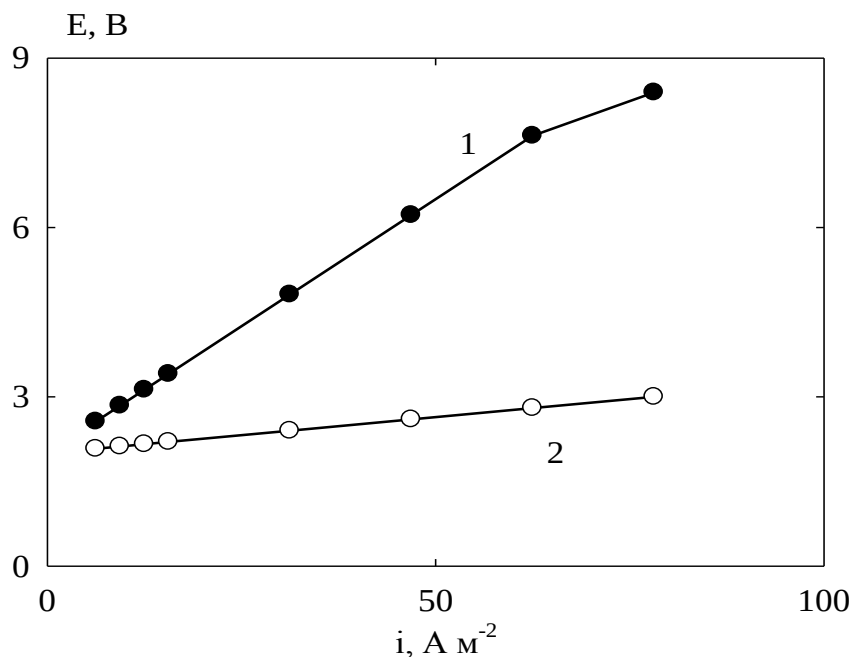


Рисунок 55 – Вольт-амперні залежності, отримані за двоелектродною схемою для мембранної системи, яка включає немодифіковану мембрану: експериментальна (1) та розрахована (2).

Це є наслідком концентраційної поляризації неорганічної мембрани, яка, як і у випадку гетерогенних полімерних мембран, виявляється при $i < 0.75i_{zp}$.

Для гомогенних полімерних мембран збільшення їх опору при $i \rightarrow i_{zp}$ пов'язано із виснаженням приповерхневого шару розчину з приймаючої сторони (оберненої до катоду). У випадку гетерогенних або неорганічних мембран, слід говорити про гідродинамічно нерухомий шар розчину не тільки біля їх зовнішньої поверхні, а й у великих порах [142, 143]. В останньому випадку виснаження шару відбувається при $i = 0.75i_{np}$, в результаті чого питомий опір мембрани (ρ) зростає [144].

5.2.3 Електродіалізне вилучення аніонів HCrO_4^- із комбінованих розчинів із використанням мембран, модифікованих композитом ГДЦ-ОНВ

Модифікування керамічної матриці композитом змінюють її поведінку в процесі електродіалізу. Рис. 56 ілюструє залежність потоку аніонів HCrO_4^- через композиційну мембрану, одноразово модифіковану композитом ГДЦ-ОНВ [107].

В цьому випадку величина граничного струму (40 А м^{-2}) приблизно відповідає теоретично розрахованій, що свідчить про відсутність міграційного потоку коіонів в напрямку, протилежному потоку протиіонів. Потік останніх через мембрану і вихід за струмом збільшується на порядок порівняно з немодифікованою.

Слід також відзначити, що залежність виходу за струмом від величини i демонструє швидке зростання ($i = 6 \div 15 \text{ А м}^{-2}$), область стабілізації ($i = 15 \div 45 \text{ А м}^{-2}$), деякий спад ($i = 62 \text{ А м}^{-2}$) і наступне зростання ($i = 78 \text{ А м}^{-2}$).

За умов дограничного струму ($i < 0.75i_{gp}$), лімітуючою стадією переносу іонів до аноліту може бути міграція як в об'ємі розчину, так і в мембрані. У першому випадку потік іонів визначається як:

$$N_{Cr} = \frac{z_{Cr} F D_{Cr}}{RT} C_{Cr} i \rho, \quad (31)$$

а в другому – за виразом (30а).

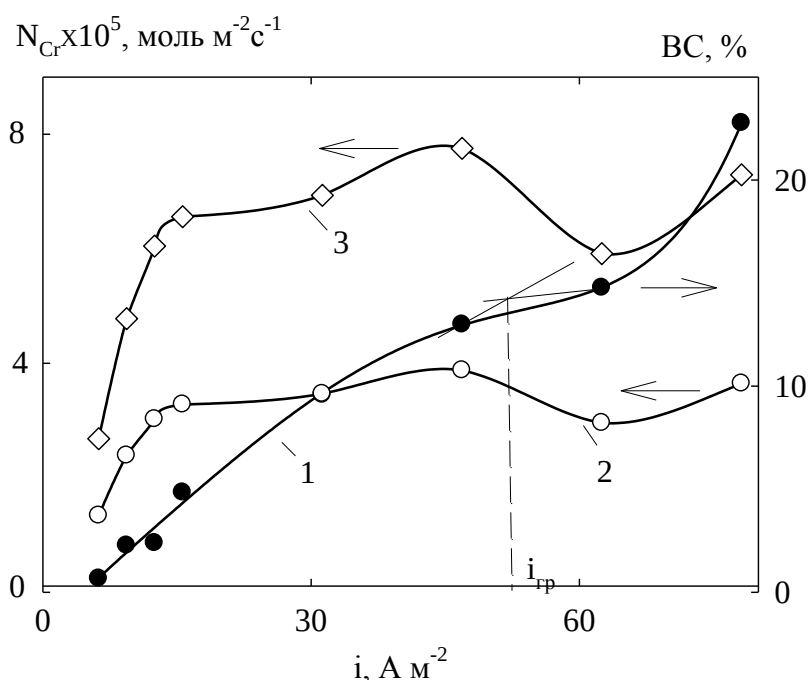


Рисунок 56 – Потік аніонів HCrO_4^- через мембрану, одноразово модифіковану композитом ГДЦ-ОНВ (1) і вихід за струмом, розрахований для іонів HCrO_4^- (2) і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (3).

На рисунку 57 представлені результати залежності потоків аніонів від густини струму, розраховані для HCrO_4^- для мембрани модифікованої тільки ГДЦ та мембрани модифікованої композитом ГДЦ-ОНВ.

Як видно з рисунка, залежності потоку іонів (N) від густини струму демонструють прямолінійні ділянки (область дограничного струму), плато (область граничного струму) та подальший підйом (область позаграничного струму). Для мембрани чотириразово модифікованої композитом ГДЦ-ОНВ переважають потоки мембрани, яка містить тільки ГДЦ в 5 разів.

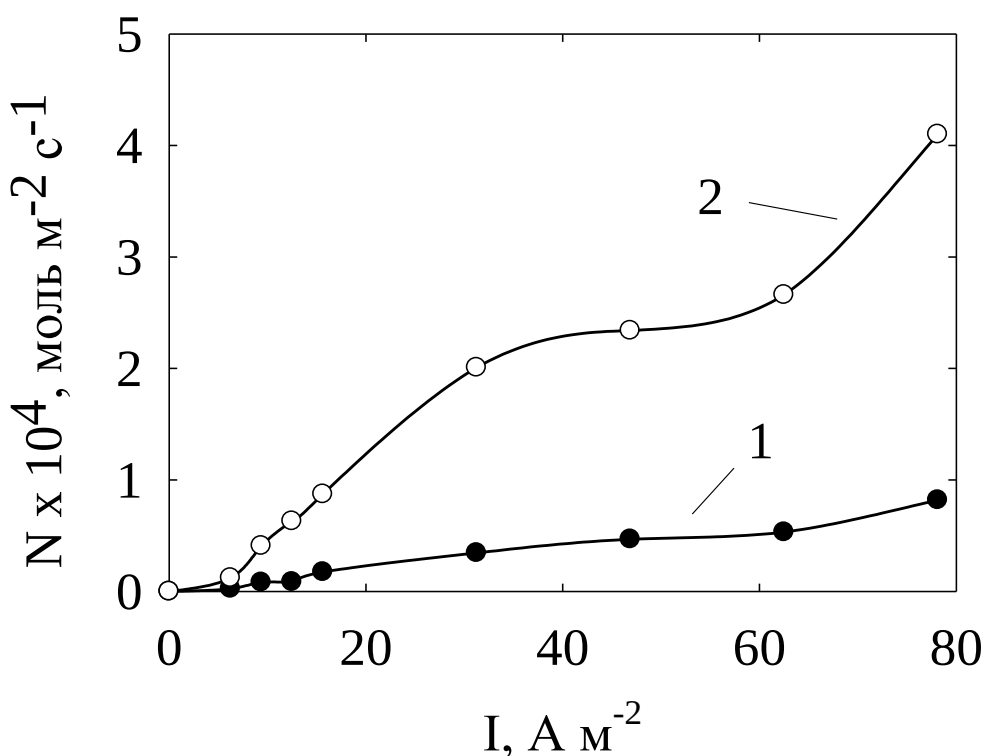


Рисунок 57 - Залежність потоку аніонів HCrO_4^- від густини струму.

1 – мембрана, модифікована ГДЦ, 2 – мембрана, модифікована композитом ГДЦ-ОНВ.

На рисунку 58 представлені результати залежності потоків аніонів від густини дограничного струму, розраховані для HCrO_4^- і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ з урахуванням даних табл. 9. Двозарядні іони демонструють більшу швидкість зростання потоку порівняно з однозарядними. Потік іонів через мембрану був знайдений з експериментальних

даних та розрахований теоретично з урахуванням коефіцієнту дифузії $\text{Cr(VI)} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [143] та обмінної ємності шару композиту 19 моль м^{-3} , вважали, що в першому наближенні співвідношення дво- та однозарядних іонів в мембрані відповідає співвідношенню міграційних потоків в розчині, тобто $\frac{\bar{C}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{\bar{C}_{\text{HCrO}_4^-}} = \frac{N_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{N_{\text{HCrO}_4^-}} = 2.5$ [145, 146].

Для мембран, з різним вмістом композиту, знайдено більші числа переносу аніонів HCrO_4^- , ніж для мембрани модифікованої тільки ГДЦ.

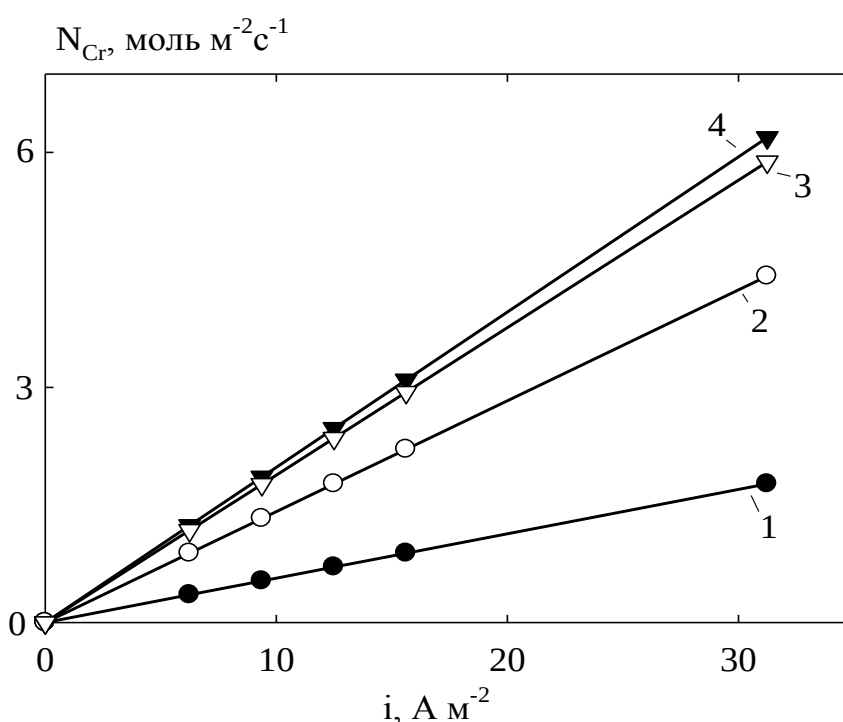


Рисунок 58 – Розраховані міграційні потоки HCrO_4^- (1, 3), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (2, 4) в розчині (1, 2) і в мембрані (3, 4).

Як видно з рис. 59, залежності чисел переносу від масового вмісту композиту у мембрані демонструють максимум (для мембрани з 4 циклами модифікування). Це, вірогідно, пов'язано з тим, що густина поверхневого заряду для вказаної мембрани досягає найвищих значень (табл. 7). Радіус пор, які визначають зарядову селективність, оцінено нами раніше як 3—6 нм.

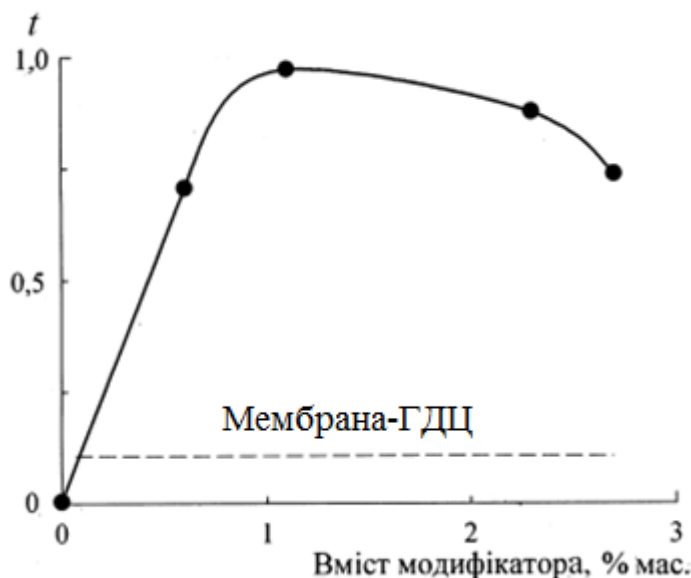


Рисунок 59 – Числа переносу іонів HCrO_4^- у залежності від кількості композиту ГДЦ—ОНВ у порах мембран, $i = 15 \text{ A} \times \text{м}^{-2}$

Для мембрани з 4-ма циклами модифікування числа переносу аніонів є більшими навіть, ніж сумарна величина для катіонів при переносі останніх через гомогенну катіонообмінну мембрану Nafion 117 (0.93). Менша швидкість транспорту катіонів зумовлена конкуруючим впливом більш рухливих іонів H^+ .

Рис. 60 ілюструє питомий опір як функцію масової частки ОНВ в мембранах. Дані були розраховані за вольт-амперметричними кривими, отриманими за двоелектродною схемою.

Електропровідність розчинів і полімерної мембрани виявилися набагато вищими, порівняно з керамічною мембраною, тому опір, отриманий вольт-амперним методом можна віднести лише до керамічної мембрани.

Ці значення можна отримати також імпедансним методом (рис. 47). Згідно з даними спектроскопії імпедансу, немодифікована мембрана (перша точка) демонструє найнижчий опір.

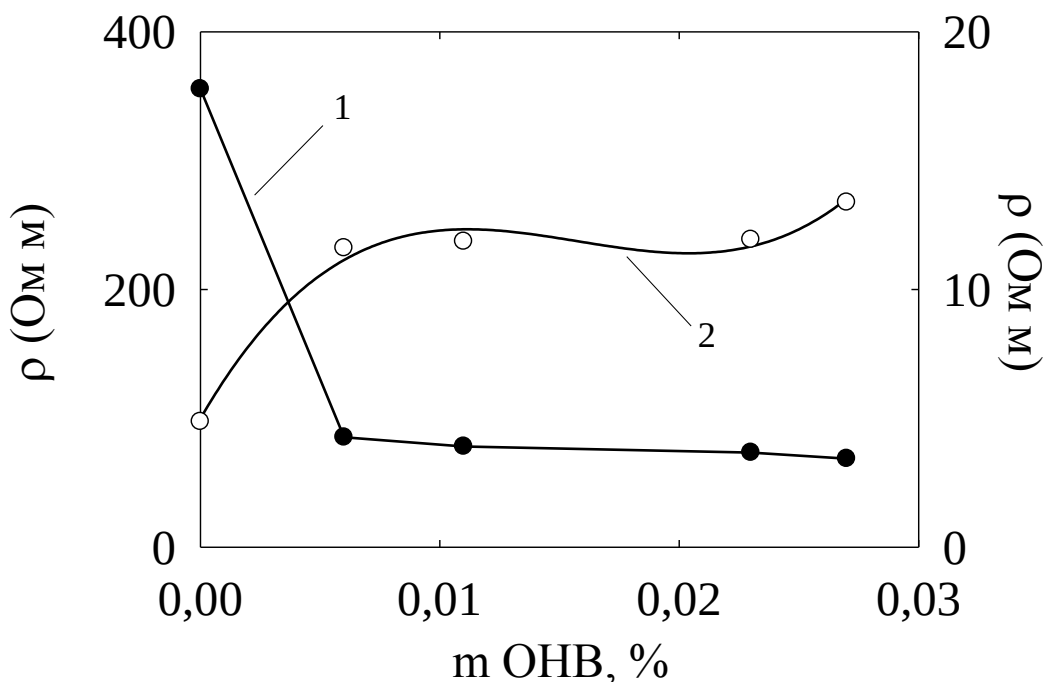


Рисунок 60 - Питомий опір мембран визначений вольт-амперним (1)
та імпедансним методом (2)

Однак, для цієї ж мембрани знайдено найвищий опір виявлений вольт-амперним методом. Це явище викликане концентраційною поляризацією, яка є результатом виснаження ПЕШ мембрани. Поляризація однорідних полімерних мембран відбувається при $i > 0,75$ мкм. Щодо гетерогенних полімерних або неорганічних мембран, то можна розглядати нерухомий шар не тільки на зовнішній поверхні, але й у великих порах [43]. Концентраційна поляризація цих сепараторів відбувається при $i < 0,75$ мкм, що призводить до збільшення їх опору під час процесів електродіалізу [147].

Для мембрани з найбільшою густиною поверхневого заряду, що містить композит, вихід за струмом, розрахований для іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ складає 84-97 % при $i < (0.3-0.75)i_{cp}$ (рис. 61).

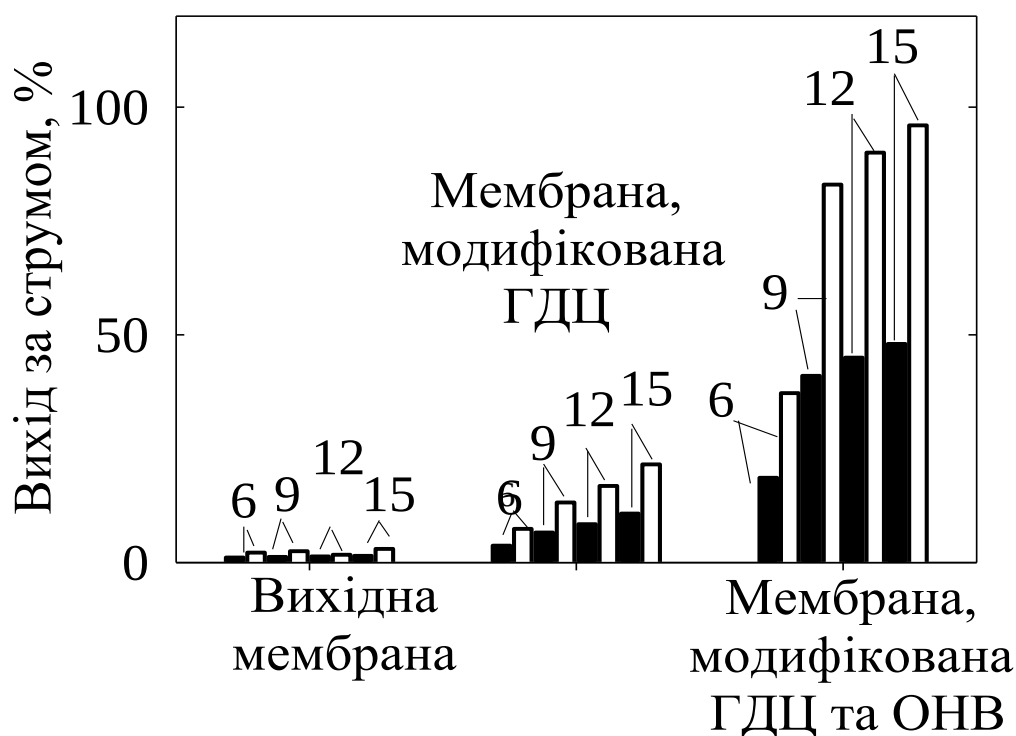


Рисунок 61 – Вихід за струмом для аніонів HCrO_4^- (темні стовпчики) та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (світлі стовпчики). Вміст ОНВ у модифікаторі – 0.41 %. Цифри відповідають густині струму.

Для мембран, модифікованих композитом, що характеризуються меншою густиною заряду, знайдено нижчі величини виходу за струмом, які, тим не менш, перевищують 70%, що значно вище величини виходу за струмом для немодифікованої мембрани (близько 2%).

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 [107, 148, 149].

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. 62). При цьому вміст катіонів Ni^{2+} та Cu^{2+} зменшується на порядок.

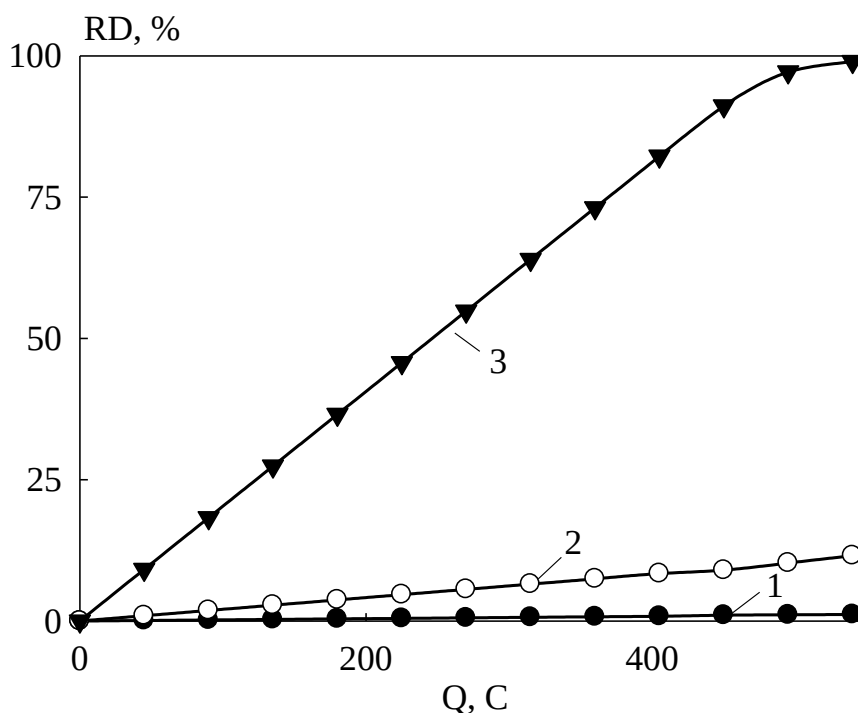


Рисунок 62 – Залежність ступеня вилучення від густини струму для аніонів HCrO_4^- (а) при електродіалізі для мембран: немодифікованої (1), модифікованої ГДЦ (2) і модифікованої композитом ГДЦ—ОНВ (3).

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. [150-152].

Немодифікована керамічна мембрана, для якої зарядова селективність не притаманна, демонструє значно гірші експлуатаційні характеристики в порівнянні з модифікованою. Таким чином, композиційні неорганічні мембрани, які містять наночастинки іонообмінної складової, характеризуються високою зарядовою селективністю та стійкістю щодо забруднення органічними сполуками.

Тому можна зробити висновок, що композиційні керамічні мембрани, що містять композит ГДЦ—ОНВ, демонструють високу проникність щодо аніонів HCrO_4^- при електродіалізі. Це, вочевидь, викликано трансформацією пористої структури мембран: як і у випадку матеріалів, модифікованих лише ГДЦ, зарядова селективність може зумовлюватися блокуванням макропор матриці частинками.

Проте швидкість переносу для мембран, що містять композит, є значно вищою через більшу густину поверхневого заряду, що досягається за рахунок ОНВ. Числа переносу аніонів HCrO_4^- корелюють із густиною заряду [107, 153].

5.3 Висновки до розділу 5

- Знайдено, що мембрани, модифіковані частинками композиту на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту характеризуються підвищеною вибірковістю до іонів F^- та HCrO_4^- . Отримані мембрани є хімічно стабільними з однієї сторони, та стійкими до забруднення органічними сполуками, з іншої, що забезпечує безперервність процесу.
- Розглянуто практичне застосування композиційних мембран для розділення комбінованих розчинів електродіалізним методом. Для оцінки вибіркової мембран, які містять ту або іншу кількість модифікатору, проводили електродіаліз двокомпонентного розчину, який містив NaF (0.01 М) 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.
- Досліджено можливість практичного використання неорганічних композиційних мембран для регенерації хромового електроліту. У випадку одноразово модифікованої мембрани, вихід за струмом аніонів HCrO_4^- становить 15 %, це у 10 разів вище, ніж у випадку немодифікованої мембрани. Хоча ідеальна селективність в цьому випадку не досягається, отримані результати свідчать про те, що при більшому вмісті композиту у матриці може бути досягнена значно вища продуктивність процесу електродіалізу.
- Оптимізовано умови електродіалізного розділення в режимі дограничного струму. Запропоновано конфігурацію мембранної системи, яка забезпечує одночасне видалення катіонів та аніонів, тобто запобігає підлученню або підкисленню діалізату. Знайдено, що композиційні неорганічні мембрани, на

відміну від полімерних, практично не акумулюють органічні субстанції, що дозволяє здійснювати електродіаліз в безперервному режимі

- 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 %, що є набагато вище, ніж у випадку немодифікованої мембрани
- При довготривалому електродіаліznому видаленні аніонів HCrO_4^- ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) з модельного розчину із використанням композиційної мембрани вдається досягти ступеня вилучення 98%. При цьому вміст катіонів Ni^{2+} та Cu^{2+} зменшується на порядок.

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 $Bi_2(CrO_4)_2Cr_2O_7$, $Bi_4(CrO_4)_4(Cr_2O_7)_2$ та $Bi_6O_5 F_2(OH)(NO_3)_5 \cdot 3H_2O$. 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 $HCrO_4^-/SO_4^{2-}$ 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 протонованих 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 pH 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 ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ukhurebor K. E. Effect of hexavalent chromium on the environment and removal techniques: a review / K.E. Ukhurebor, U.O. Aigbe // *Journal of Environmental Management*. – 2021. – Стаття доступна за адресою <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111809>
2. Бессонова В. П. Хром в окружающей среде / Бессонова В. П., Иванченко О. Е. // *Вопросы биоиндикации и экологии*. – 2011. – Т. 16. – №. 6. – С. 13-29.
3. Gorny J. et al. Chromium behavior in aquatic environments: a review // *Environmental Reviews*. – 2016. – V. 24. – №. 4. – P. 503-516.
4. Mohammed A. S. Heavy metal pollution: source, impact, and remedies / Mohammed A. S., Kapri A., Goel R. // *Bio management of metal-contaminated soils*. – Springer, Dordrecht. – 2011. – V. 20. – P. 1-28.
5. Sharma N. Heavy metal pollution: Insights into chromium eco-toxicity and recent advancement in its remediation / N. Sharma, K.K. Sodhi, M. Kumar // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. – 2021. – Стаття доступна за адресою <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100388>.
6. Lunk H. J. Discovery, properties and applications of chromium and its compounds // *ChemTexts*. – 2015. – V. 1. – №. 1. – P. 1-17.
7. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 36 с.
8. Achmad R. T. et al. Effects of chromium on human body / R.T. Achmad, EI. Auerkari // *Annual Research & Review in Biology*. – 2017. – Стаття доступна за адресою <https://doi.org/10.9734/ARRB/2017/33462>
9. Sun H. Oral chromium exposure and toxicity / Sun H., Brocato J., Costa M // *Current environmental health reports*. – 2015. – V. 2. – №. 3. – P. 295-303.
10. Артеменков А.А. Проблема профилактики эндемических заболеваний и микроэлементозов у человека // *Профилактическая медицина*. – 2019. – Т. 22. – №. 3. – С. 92-100.

11. Jaishankar M. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals / Jaishankar M. // *Interdisciplinary toxicology*. – 2014. – Стаття доступна за адресою <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
12. DesMarias T. L. Mechanisms of chromium-induced toxicity / DesMarias T. L., Costa M // *Current opinion in toxicology*. – 2019. – V. 14. – P. 1-7.
13. Rahman Z. The relative impact of toxic heavy metals (THMs)(arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview / Rahman Z., Singh V. P // *Environmental monitoring and assessment*. – 2019. – Стаття доступна за адресою <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7528-7>
14. Saha R. Sources and toxicity of hexavalent chromium / Saha R., Nandi R., Saha B. // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2011. – V. 64. – №. 10. – P. 1782-1806.
15. Shekhawat K. Chromium toxicity and its health hazards / K. Shekhawat, S. Chatterjee // *International Journal of Advanced Research*. – 2015. – V. 3. – №. 7. – P. 167-172.
16. Han J. et al. Chemical aspects of human and environmental overload with fluorine // *Chemical Reviews*. – 2021. – V. 121. – №. 8. – P. 4678-4742.
17. ДСанПіН 2.2.4-171–2010. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною // *Офіційний вісник України*. – 2010. – № 51. – С. 99.
18. Жовинский. Прикладное значение геохимии фтора / Жовинский Э. Я., Крюченко Н. О // *Пошукова та екологічна геохімія*. – 2007. – №. 1. – С. 3-13.
19. Fuge R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry // *Applied Geochemistry*. – 2019. – V. 100. – P. 393-406.
20. Sarker M. N. I. Potential food safety risk in fruit production from the extensive use of fluorine-containing agrochemicals / M.N.I. Sarker, M.S. Ahmads, M.S. Islam [et al] // *Fluoride*. – 2020. – V. 53. – №. 3. – P. 499-520.
21. Тригуб В. І. Закономірності поширення фтору у навколишньому середовищі // *Геополітика и екогеодинамика регионов*. – 2014. – Т. 10. – №. 1. – С. 231-238.
22. Ольшанская Л. Н. Повышение эффективности очистки хромсодержащих сточных вод гальванопроизводств / Ольшанская Л. Н., Тильтигин И. А., Осипова Т. В. // *Инноватика и экспертиза: научные труды*. – 2020. – №. 1. – С. 144-151.

23. Советова К.С.. Очистка сточных вод содержащих хром (VI) // Вестник Казанского технологического университета. – 2020. – Т. 99. – №. 4. – С. 4-10.
24. Каратаев О. Р. Очистка сточных вод от ионов шестивалентного хрома / Каратаев О. Р., Кудрявцева Е. С., Мингазетдинов И. Х. // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 2. – С. 52-54.
25. Каратаев О. Р. Разработка технологии очистки сточных вод / Каратаев О. Р. Кудрявцева Е. С., Мингазетдинов И. Х // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 4. – С. 183-185.
26. Makisha N. Methods and solutions for galvanic wastewater treatment / Makisha N., Yunchina M //MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences. – 2017. – V. 106. – P. 7-16
27. Кулікова Д. В. Удосконалення технологічної схеми очистки стічних вод гальванічних цехів підприємств вугільного машинобудування / Кулікова Д.В, Ковров О.С. //Науково-техн. журн. – 2020. – №. 2 (22). – С. 97-106.
28. Дудоров В. Е. Методы очистки сточных вод, виды очистных сооружений и инновации в области очистки сточных вод / Дудоров В. Е., Хасматулина Д.Н., Исхакова Э // Наука среди нас. – 2019. – №. 4. – С. 43-48.
29. Белицкая Э. Н. Эффективность системы очистки сточных вод металлургических предприятий и ее эколого-гигиеническое значение / Белицкая Э. Н., Онул Н. М., Головкова Т. А // International Scientific and Practical Conference World science. – 2017. – Т. 5. – №. 6. – С. 29-33.
30. Гумницький Я. М. Сорбція іонів хрому із водних розчинів природним клиноптилолітом / Гумницький Я. М., Сидорчук О. В // Вісник Національного університету Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – №. 761. – С. 303-305.
31. Подольская З. В. Модернизация оборудования по очистке сточных вод на предприятии //Технические науки–от теории к практике. – 2017. – №. 5 – С. 5-11.
32. Gunatilake S. K. Methods of removing heavy metals from industrial wastewater // Methods. – 2015. – V. 1. – №. 1. – P. 12-18.

33. GracePavithra K. A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: present research and future perspective / K. GracePavithra, V. Jaikumar, P.S. Kumar [et al] // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 228. – P. 580-593.
34. Pradhan D. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: a review / D. Pradhan, L.B. Sukla, M. Sawyer [et al] //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017. – V. 55. – P. 1-20.
35. Jung Y. Evaluation of Moringa oleifera seed extract by extraction time: effect on coagulation efficiency and extract characteristic / Y. Jung, Y. Jung, M. Kwon, H. Kye [et al] //Journal of water and health. – 2018. – V. 16. – №. 6. – P. 904-913.
36. Субботина Е. В. Извлечение ионов хрома из промышленных сточных вод электрокоагуляцией / Субботина Е. В., Минаев Д. В., Чугунов А. А. // ББК 35.11+ 28.0 А 437. – 2016. – С. 111-113.
37. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. № 2 (13). С. 97-109.
38. Owlad M. et al. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review //Water, air, and soil pollution. – 2009. – V. 200. – №. 1. – P. 59-77.
39. Курилина Т. А. Интенсификация реагентного обезвреживания сточных вод гальванического производства / Курилина Т. А., Алексеева П. В //The Scientific Heritage. – 2021. – №. 63– С. 11-15.
40. Гамм Т. А. Разработка способа очистки буровых сточных вод методом коагуляции / Гамм Т. А., Шабанова С. В., Сердюкова Е. А // Синергия наук. – 2018. – №. 23. – С. 1149-1157.
41. Kuzin E. N. The Purification of the Galvanic Industry Wastewater of Chromium (VI) Compounds Using Titanium (III) Chloride / E.N. Kuzin, P.I. Chernyshev, N.S. Vizen [et al] // Russian Journal of General Chemistry. – 2018. – V. 88. – №. 13. – P. 2954-2957.
42. Bergeson A. Reduction and Immobilization of Chromate Using Nanometric Pyrite / Bergeson A., Reed T., Apblett A. W. // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2020. – V. 29. – №. 9. – P. 5557-5563.

43. Смирнова В. С. Очистка сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых цветных металлов / Смирнова В. С., Худорожкова С. А. // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. – 2018. – Т. 2. – С. 405-417.
44. Chakraborty R. Adsorption of hazardous chromium (VI) ions from aqueous solutions using modified sawdust: kinetics, isotherm and thermodynamic modelling / R. Chakraborty, R. Verma, A. Asthana [et al] //International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2021. – V. 101. – №. 7. – P. 911-928.
45. Guo J. Poly (N-acryloyl-L-histidine)-modified wood sawdust as an efficient adsorbent for low-level heavy metal ions / J. Guo, X. Liu, M. Han, Y. Liu [et al] // Cellulose. – 2020. – V. 27. – №. 14. – P. 8155-8167.
46. Asad A. Nanocomposite Membranes for Water and Gas Separation. Overview of membrane technology / Asad A., Sameoto D., Sadrzadeh M. // Micro and Nano Technologies . – 2020. – 511 p.
47. Дзязько Ю.С. Анионообменные свойства композиционных керамических мембран, содержащих гидратированный диоксид циркония. / Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В. // Журн. Прикл. Хим.- 2006. – Т. 79, № 5. – С. 778-782.
48. Мамченко А. В. Фтор в питьевой воде и методы его удаления / Мамченко А. В. // Вода і водоочисні технології. – 2008. – №. 6. – С. 10-23.
49. Янченко Н. И. Моделирование процессов переноса, трансформации и осаждения соединений фтора и серы, выбрасываемых алюминиевыми заводами Восточной Сибири / Янченко Н. И. // Науки о Земле. – 2016. – №. 1. – С. 60-65.
50. Sujana M. G. Studies on sorption of some geomaterials for fluoride removal from aqueous solutions / Sujana M. G., Pradhan H. K., Anand S // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – №. 1. – P. 120-125.
51. Chen N. Preparation and characterization of porous granular ceramic containing dispersed aluminum and iron oxides as adsorbents for fluoride removal from aqueous solution / N. Chen, Z.[et al] //Journal of hazardous materials. – 2011. – V. 186. – №. 1. – P. 863-868.

52. Zhang G. A low-cost and high efficient zirconium-modified-Na-attapulgite adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions / Zhang G., He Z., Xu W // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 183. – P. 315-324.
53. Ravulapalli S. Novel adsorbents possessing cumulative sorption nature evoked from Al₂O₃ nanoflakes, C. urens seeds active carbon and calcium alginate beads for defluoridation studies / Ravulapalli S., Ravindhranath K // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2019. – V. 101. – P. 50-63.
54. Habuda-Stanić M. A review on adsorption of fluoride from aqueous solution / Habuda-Stanić M., Ravančić M. E. // Materials. – 2014. – V. 7. – №. 9. – P. 6317-6366.
55. He J. Review of fluoride removal from water environment by adsorption // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – V.8, N 6, - P. 104-516.
56. Ghosh A. Sources and toxicity of fluoride in the environment / A. Ghosh [et al] // Research on Chemical Intermediates. – 2013. – V. 39. – №. 7. – P. 2881-2915
57. Robshaw T. J. Towards the implementation of an ion-exchange system for recovery of fluoride commodity chemicals. Kinetic and dynamic studies / T.J. Robshaw, R. Dawson, K. Bonser // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 367. – P. 149-159.
58. Jagtap S. Fluoride in drinking water and defluoridation of water / S. Jagtap, M.K. Yenkie [et al] // Chemical reviews. – 2012. – V. 112. – №. 4. – P. 2454-2466.
59. Jagtap S. Fluoride in drinking water and defluoridation of water / S. Jagtap, M.K. Yenkie, N. Labhsetwar //Chemical reviews. – 2012. – V. 112. – №. 4. – P. 2454-2466.
60. Mikhaylin S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control / Mikhaylin S., Bazinet L. //Advances in colloid and interface science. – 2016. – V. 229. – P. 34-56.
61. Obotey Ezugbe E. Membrane technologies in wastewater treatment: a review / Obotey Ezugbe E., Rathilal S //Membranes. – 2020. – V. 10. – №. 5. – P. 1-28.
62. Gmar S. et al. Desalination and defluoridation of tap water by electrodialysis [et al] //Environmental Processes. – 2015. – V. 2. – №. 1. – P. 209-222.
63. Ben Sik Ali M. Electrodialytic defluoridation of brackish water: effect of process parameters and water characteristics / Ben Sik Ali M., Hamrouni B., Dhahbi M // CLEAN–Soil, Air, Water. – 2010. – V. 38. – №. 7. – P. 623-629.

64. Линков В.М. Неорганические композиционные мембраны для электродиализного обессоливания / Линков В.М., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Атаманюк В.Ю // Журн. прикл. хим. – 2007. – V. 80. – № 4. – С. 590-595.
65. Головесов В. А. Техничко-економическе сравнение эффективности подготовки питьевой воды из подземных водоисточников с применением мембранной технологии нанофльтрации и традиционных технологий / Головесов В. А // Вестник МГСУ. – 2018. – Т. 13. – №. 8. – С. 992-1007.
66. Гришина Е.С. Мембранные технологии на основе нанофльтрации / Гришина Е. С., Крупнов Е. И. // Информационная среда вуза. – 2016. – №. 1 (23). – С. 426-429.
67. Шабарин А.А. Очистка питьевой воды от фторидов методом обратного осмоса / А.А. Шабарин, В.Н. Водяков, А.В. Котин и др //Инженерные технологии и системы. – 2018. – Т. 28. – №. 1. С.37-44
68. Arora M. Use of membrane technology for potable wafer production / Arora M., Maheshwari R.C., Jain S.K [et al] // Desalination. – 2004. – V.170. – №. 2.– P.105 – 112.
69. Gurreri L. Electromembrane Processes: Experiments and Modelling / Gurreri L., Tamburini A., Micale G // Membranes. – 2021. – V. 11. – №. 2. P. 149-154.
70. Van der Bruggen B. Ion-exchange membrane systems - Electrodialysis and other electromembrane processes // Membrane and Process Performance . – 2018. – P. 251-300.
71. Рождественська 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).
72. Лазарев С. И. Сравнительное исследование применения мембранных, электромембранных, электробаромембранных технологий в различных отраслях промышленности / С.И. Лазарев, О.А. Ковалева, Т.А. Хромова // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24. – №. 3. – С. 64-70.
73. Брик М.Т. Енциклопедія мембран. В 2 т. / Брик М.Т. // К.: Київ-Могилянська академія, 2005. – Т.1. – 658 с.
74. Брик М.Т. Енциклопедія мембран. В 2 т. / Брик М.Т. // К.: Київ-Могилянська академія, 2005. – Т.2. – 709 с.

75. Al-Amshawee S. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review / S. Al-Amshawee, M.Y.B.M. Yunus, A.A.M. Azoddein [et al] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Стаття доступна за адресою <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231>
76. Campione A. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications / A. Campione, L. Gurreri, M. Ciofalo // *Desalination*. – 2018. – V. 434. – P. 121-160.
77. Дзязько Ю.С. Влияние наноразмерного ионпроводящего наполнителя на зарядселективные свойства неорганических композиционных макропористых мембран / Дзязько Ю.С., Василюк С.Л. // *Укр.хим.ж.* – 2009. – т. 75, № 5. – с. 16-23
78. Дзязько Ю.С. Деионизация растворов с использованием гидрофосфата циркония и гидратированного диоксида циркония: дис. докт. хім. наук : 02.00.04 / Дзязько Юлия Сергеевна – Киев, 2012. – 373 с.
79. Руденко А.С. Неорганические мембраны, модифицированные нанокомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута / Дзязько Ю.С., Руденко А.С., Юхин Ю.М., Циба Н.Н., Беляков В.Н. // *Укр. хим. журн.* – 2012. – Т.78, № 6. – С. 67-72.
80. Anand P.S. Preparation and Ion-Exchange Properties of Basic Bismuth Nitrate / Anand P.S., Baxi D.R. // *Indian J. Technol.* – 1978. – V. 16, № 5. – P. 198-200.
81. Taylor P., Lopata V. J. Some phase relationships between basic bismuth chlorides in aqueous solutions at 25° C // *Canadian journal of chemistry*. – 1987. – V. 65. – №. 12. – P. 2824-2829.
82. Kodama H. The Removal and solidification of halogenide ions using a new inorganic compound / Kodama H. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1994. – V. 67, N 7. – P. 1788-1791.
83. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута // М.: АН СССР. – 1953. – 382 с.
84. Daminov A. S. Processing of Nitrate Solutions for the Preparation of Basic Bismuth Nitrate and Oxide / Daminov A. S., Yukhin Y. M., Naydenko E. S. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2020. – V. 54. – №. 5. – P. 1020-1025.
85. Christensen A. N. Synthesis and characterization of basic bismuth (III) nitrates / A.N. Christensen, M.A. Chevallier, J. Skibsted // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2000. – №. 3. – P. 265-270.

86. Gattow G. Zur Hydrolyse von salpetersauren Bi^{3+} - Lösungen / Gattow G., Schott D. // Z. Anorg. Chem. – 1963. – V. 324, N 1-2. – P. 31-47.
87. Рязанов И.П. Действие основания и сульфидов моноэтаноламина на соли металлов IV и V аналитических групп / Рязанов И.П., Чурмантеева Л.В. // Труды комисс. по аналит. химии АН СССР. – 1954. – Т.8 – С.106-111.
88. Кадошникова Н.В. Изучение условий осаждения висмута из нитратного раствора моноэтаноламином / Кадошникова Н.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38, № 10. – С.1640-1643.
89. Регистр лекарственных средств России. Энциклопедия лекарств. Ежегодный сборник РЛС. 2000. Вып. 9. 1504 с.
90. Lazarini F. The Crystal Structure of Bismuth Basic Nitrate, $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. – 1978. – V. 34, N 11. – P.3169-3173.
91. Фонина Л.И., Юхин Ю.М., Ворсина И.А. О продуктах гидролиза азотнокислых растворов висмута / Фонина Л.И., Юхин Ю.М., Ворсина И.А. // Сиб. хим. ж. – 1993. – № 3. – С.13-19.
92. Юхин Ю.М. Химия висмутовых соединений и материалов / Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. // Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2001. – 360 с.
93. Ranjan M. A review of bismuth-based sorptive materials for the removal of major contaminants from drinking water / Ranjan M., Singh P. K., Srivastav A. L. // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V. 27. – №. 15. – P. 17492-17504.
94. Mahmoud A. An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater / Mahmoud A., Hoadley A. F.A. // Water Res. – 2012. – V. 46. – P. 3364-3376.
95. Berezina N. P. Gnusin N.P. 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, №1–2. – P. 3–28.
96. Dzyazko Yu. S. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties / Dzyazko Yu. S., Ponomaryova L. N., Volkovich Yu и др. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – V. 198. – P. 55-62.

97. Дзязько Ю.С. Зарядселективные свойства неорганических композиционных мембран / Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефанык Н.В., Василюк С.Л. // Укр. Хим. Журн. – 2006. – Т. 72, № 6. – С. 26-31.
98. Беляков В.М. Формування зарядселективних властивостей неорганічних композиційних мембран під впливом нанорозмірних внутрішньопорових шарів іонообмінної складової / Беляков В.М., Дзязько Ю.С., Василюк С.Л. // Доповіді НАН України. – 2009. - № 1. – с. 117-123.
99. Юхин Ю.М. Синтез висмута нитрата основного / Юхин Ю.М., Даминова Т.В., Афонина Л.И. // Химическая технология. – 2003. – Т. 5, № 10. – С. 36-43.
100. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ. - М.: Химия, 1976. – 456 с.
101. Руденко, О. С. Нові селективні наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та основного оксонітрату вісмуту / Рождественська, Л. М., Дзязько, Ю. С., Руденко, О. С., Желєзнава, Л. І., Беляков В.М. // Доповіді Національної академії наук України. - 2013 – Т. 8 – С. 135-140.
102. Volfkovich Yu.M. The method of standard porosimetry – 1. Principles and possibilities / Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S // J. Power Sources. – 1994. – V. 48, N 3. – P. 327-338.
103. Volfkovich Yu.M. 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. – P. 349-365.
104. Вольфкович Ю.М. Методы эталонной контактной порометрии и возможные области их применения в электрохимии. / Вольфкович Ю.М., Багоцкий В.П., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И. // Электрохимия. – 1980. – Т. 16, № 11. – С.1620-1652.
105. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Т. 1. – М.: Мир, 1985. – 264 с.
106. Dzyazko Yu.S. Electrodeionization of Cr (VI)-containing solution. Part I: Chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger / Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L. // Chem.Eng.Comm. – 2009. – V. 196, N 1-2. – P. 3-21.

107. 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.
108. Clearfield A. Crystalline hydrous zirconia // *Inorg. Chem.* – 1964. – V. 3, N 1. – P. 146–148.
109. Накамото К. Инфракрасная спектроскопия неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.
110. Баличева Т. Г. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. / Баличева Т. Г., Лобанева О.А. // Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983. – 118 с.
111. Betsch R.J. Vibrational spectra of bismuth oxide and the sillenite-structure bismuth oxide / Betsch R.J., White W.B. // *Spectrochimica Acta. Part A-Molecular Spectroscopy*. – 1977. – V. 34A., N 5. – P. 505-514
112. N. Kabay. Ion exchange properties of $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ towards fluoride ions / N. Kabay // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2000. – V.18, N 3. – P. 583 – 603.
113. Reichenberg D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III Kinetics of exchange // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75, N 3. – P. 589-597.
114. Helfferich F. Ion Exchange // New York, USA: Dover, 1995. – P. – 890.
115. 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.
116. Дзязько Ю.С., Беяков В.Н., Рождественская Л.М., Юхин Ю.М., Руденко А.С. Нанокмползит на основе гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута от гранулированных сорбентов до мембран // Сборник тезисов II Международной научной конференции “ Сучасні проблеми хімії - (НАНО-2010) 2010: Беларусь – Россия – Украина”. – Киев, 19-22 октября, 2010 - С. 307.

117. 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.
118. 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.
119. Руденко А.С., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Цыба Н.Н., Юхин Ю.М. Неорганические мембраны, модифицированные наноккомпозитом 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.
120. Руденко О.С., Дзязько Ю.С., Пономарьова Л.М. Мембрани модифіковані наноккомпозитом гідратованого діоксиду 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.
121. Hale D. K. Structure and properties of heterogeneous cation-exchange membranes / Hale D. K., McGauley D. J. // Trans. Faraday Soc. – 1961. – V. 57. – P. 135–149.
122. Descostes M. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France) / Descostes M., Blin V., Bazer-Bachi F // Appl. Geochem. – 2008. – V. 23, N 4, – P. 655–677.
123. 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 processes and technologies” Proc. Int. Conf. - Apr. 20-22, 2010, Kyiv. – P. 48.

124. 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 Studies 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
125. 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. // 36. пр. наук. конф. Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води, Київ, 29-30 листопада, 2012, с. 54
126. Дамаскин Б.Б. Основы теоретической электрохимии. / Дамаскин Б.Б., Петрий О.О. // М.: Высш. школа, 1978. – 239 с.
127. Вольфович Ю. М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, № 5. – С. 665–672.
128. Духин С. С. Электрохимия мембран и обратный осмос.// Духин С. С., Сидорова М. П., Ярощук А. Э // Л.: Химия, 1991. – 188 с.
129. Sen P. N. A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads / Sen P. N., Scala C., Cohen M. H // Geophysics. – 1981. – V. 46, N 5. – P. 781–795.
130. Revil A. Characterization of transport properties of argillaceous sediments. Application to the Callovo-Oxfordian Argillite / Revil A., Leroy P., Titov K // J. Geophys. Res. – 2005. – Стаття доступна за адресою <https://doi.org/10.1029/2004JB003442>
131. Mahmoud A. Investigation of transport phenomena in a hybrid ion exchange-electrodialysis system for the removal of copper ions / Mahmoud A., Muhr L., Vasiluk S., Aleinikoff A., Lapique F // J. Appl. Electrochem. – 2003. – V. 33, N 8. – P. 875-884.
132. Archie G. E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics // Trans. AIME. – 1942. – V. 146, N 1. – P. 54–62.

133. Рождественская Л.М., Юхин Ю.М., Дзязько Ю.С., Руденко А.С., Василюк С.Л., Беляков 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.
134. Ярославцев А. Б. Ионный перенос в мембранах и ионообменных материалах / Ярославцев А. Б., Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 438–470.
135. Дзязько Ю. С. Закономерности переноса ионов в системе мембрана-твердый электролит-раствор // Вопросы химии и химической технологии – 2011. – № 4 (1) – С. 173-176.
136. Rudenko O.S., Dzyazko Yu.S., Belyakov V.V, Palchik A.V. 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.
137. 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.
138. 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.
139. Руденко А.С. Неорганічні мембрани, модифіковані наночастинками іонітів, для вилучення аніонів Cr (VI) з водних розчинів/ Дзязько Ю.С., Руденко А.С., Юхін Ю.М., Пальчик А.В., Пономарьова Л.М. // Укр. хім. журн. – 2014. – Т. 80, № 2. – С. 71-75.

140. 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.
141. Vallejo M.E. Electrotransport of Cr(VI) through an anion exchange membrane / Vallejo M.E., Persin F., Sistat Ch // Sep. Pur. Tech. - 2000. – V. 21, N 1-2. - P. 61-69.
142. Балавадзе Э. М. Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионселективных мембран / Балавадзе Э. М., Бобрешова О. В., Кулинцов П. И // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, № 6. – С. 1031-1041.
143. Сухотин А. М. Справочник по электрохимии – М. : Химия, 1981. – 488 с.
144. Walsh F. A First Course in Electrochemical Engineering. – London, UK.: Alresford Press, 1993. – 381 p.
145. Руденко О.С., Дзязько Ю.С. Нанокompозиційні 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.
146. Руденко О.С, Дзязько Ю.С., Беяков 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.
147. Bobreshova O. V. Electromembrane systems in conditions of concentration polarization: new developments in the rotating membrane disk method / Bobreshova O. V., Kulintsov P. I.. //Journal of membrane science. – 1995. – Т. 101. – №. 1-2. – P. 1-12.
148. Дзязько Ю. С. Зарядселективные свойства неорганических композиционных мембран / Дзязько Ю. С., Беяков В. Н., Стефаник Н. В., Василюк С.Л. // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 6. – С. 26–31.
149. Dzyazko Yu. S. Cr (VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters / Dzyazko Yu. S., Mahmoud A., Lapique F., Belyakov V. N // J. Appl. Electrochem. – 2007. – V. 37, N 2. – P. 209–217.

150. Ярославцев А.Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / Ярославцев А.Б., Никоненко В. В // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, № 3-4. – С. 33-53.
151. Dzyazko Yu.S. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation / Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu.M. [et al] // Nanoscale Research Letters. – 2014. –V. 9, N 1. – P. 271-282.
152. Dzyazko Yu. Electromembrane processes: Transport in the system of granulated ion-exchanger – solution. // Proc. 61st ISE Meeting, 26.09-1.10.2010, Nice, France. – N 101830.
153. 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

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. – Т.24, №3. – 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., Цыба Н.Н., Беляков 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 оксонітрату вісмуту / Рождественська, Л. М., Дзязько, Ю. С., **Руденко, О. С.**, Желєзнова, Л. І., Беляков 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.**, Юхін 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:

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

2. Рождественская Л.М., Юхин Ю.М., Дзязько Ю.С., Руденко А.С., Василюк С.Л., Беляков 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. – *стендова доповідь*

3. 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. – *стендова доповідь*

4. Дзязько Ю.С., Вольфкович 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. – *стендова доповідь*

5. Дзязько Ю.С., Беяков В.Н., Рождественская Л.М., Юхин Ю.М., Руденко А.С. Наноккомпозит 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. – *стендова доповідь*

6. 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. – *усна доповідь*.

7. Руденко А.С., Дзязько Ю.С., Беяков В.Н., Цыба Н.Н., Юхин Ю.М. Неорганические мембраны, модифицированные наноккомпозитом 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. – *усна доповідь*.

8. Руденко О.С., Дзязько Ю.С., Пономарьова Л.М. Мембрани модифіковані наноккомпозитом гідратованого діоксиду 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. – *усна доповідь*.

9. 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. – *стендова доповідь*.

10. 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. // 36. пр. наук. конф. Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води, Київ, 29-30 листопада, 2012, с. 54. – *стендова доповідь*.
11. 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. – *стендова доповідь*.
12. 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. – *стендова доповідь*.
13. Rudenko O.S., Dzyazko Yu.S., Belyakov V.V, Palchik A.V, Yukhin Yu.M. Composite membranes nanoparticles of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxinitrate 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. – *стендова доповідь*.
14. 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. – *усна доповідь*.
15. 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. – *стендова доповідь*

16. Руденко О.С., Дзязько Ю.С. Нанокompозиційні 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. – *стендова доповідь*.

які додатково відображають наукові результати дисертації

Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С., Бесяков 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).

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

Присутність тих чи інших іонних форм Cr (VI) залежить від кислотності та концентрації розчину: у сильнокислому середовищі домінує H_2CrO_4 , у кислому домінують іони HCrO_4^- та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, у сильнокислому, слабкокислому, нейтральному та лужному – іони HCrO_4^- (рис. 1)

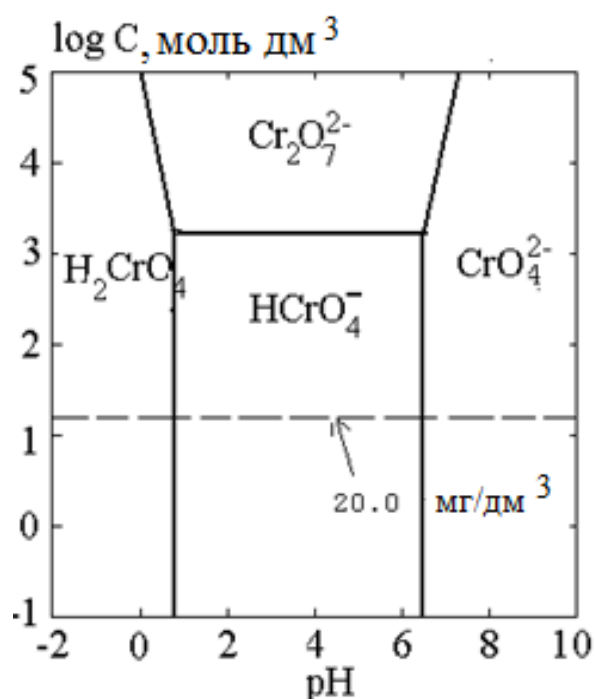


Рисунок 1 – Діаграма стану іонних форм Cr (VI) у водних розчинах