

Ю.С. Дзязько<sup>1\*</sup>, І.В. Федіна<sup>2</sup>, В.В. Захаров<sup>3</sup>, Є.О. Коломієць<sup>1</sup>, К.О. Куделко<sup>1</sup>

## КОМПОЗИЦІЙНІ ІОНІТИ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ ВІДХОДІВ МОЛОЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

<sup>1</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

<sup>2</sup> Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченко 2, 01011, м. Київ, Україна

<sup>3</sup> Національний університет харчових технологій МОН України, вул. Володимирська 48, Київ, 01601, Україна

\*e-mail: [dzuzko@gmail.com](mailto:dzuzko@gmail.com)

Розроблено спосіб спрямованого формування частинок гідратованих оксидів цирконію та титану в аніонообмінні смоли. Застосовано підхід, який базується на термодинамічному рівнянні Оствальда-Фрейндліха. Такий підхід пов'язує розмір частинок із розчинністю сполуки, що осаджується, та концентрацією реагентів. Менш розчинний діоксид цирконію осаджується у вигляді неагрегованих наночастинок розмір яких не перевищує 10 нм, склад таких композитів є найбільш відтворюваним. У випадку більш розчинного діоксиду титану утворюються агрегати наночастинок (до 70 нм). При підвищенні концентрації розчину солі металу у полімері, осаджуються частинки мікронних розмірів: склад матеріалів такого типу відтворюється найменше. Неагреговані наночастинок збільшують обмінну ємність полімерного іоніту, що спричинює зростання його електропровідності у 1.4-1.8 разів. Це обумовлено зростанням концентрації рухливих носіїв заряду у полімерній основі за рахунок зменшення її набухання, а також збільшенням внеску протиіонів функціональних груп неорганічної складової у перенос іонів. Навпаки, агрегати наночастинок посилюють набухання полімеру, результатом чого є зменшення ємності та електропровідності. Іоніти застосовано для іонообмінної переробки нанофільтраційного пермеату молочної сироватки та для електромембранного знесолення білкового концентрату.

**К л ю ч о в і с л о в а:** органо-неорганічний іоніт, оксид цирконію, оксид титану, електродеіонізація, молочна сироватка.

**ВСТУП.** Іонообмінні композити, ляють собою новий клас матеріалів з характеристиками, які у багатьох випадках компонентів різної хімічної природи, являють перевершують аналогічні показники

© Ю.С. Дзязько, І.В. Федіна, В.В. Захаров, Є.О. Коломієць, К.О. Куделко, 2020

окремих складових [1, 2]. Наприклад, перевагою композиційних іонообмінних смол перед активованим вугіллям та неорганічними сорбентами є їх механічна міцність завдяки полімерній основі. На відміну від іонообмінних полімерів, органо-неорганічним композитам (як іонітам, так і мембранам) притаманна стійкість до забруднень органічними речовинами, що надає змогу використовувати їх для переробки рідин біогенного походження [3, 4]. Проблемою, яка гальмує широкомасштабне практичне використання іонообмінних органо-неорганічних композитів, є неоднозначний вплив неорганічної складової на їх функціональні властивості: інкорпорування неорганічних частинок до іонообмінного полімеру може як покращувати, так і погіршувати обмінну ємність, швидкість переносу іонів, осмотичну проникність (для мембран) тощо. Така проблема є актуальною не тільки для матеріалів, що застосовуються у процесах іонного обміну та електромембранного розділення, але й для низькотемпературних паливних елементів. В останньому випадку заміна полімерних протонпровідних мембран на органо-неорганічні дозволяє значно розширити діапазон робочих температур [2, 5]. Проте в окремих випадках інкорпоровані неорганічні частинки можуть посилювати кроссовер метанолу через протонпровідну мембрану. Проблематичним є також відтворення функціональних властивостей композитів.

На наш погляд, проблеми обумовлено складною пористою структурою іонообмінних полімерів. Такі полімери у набряклому стані містять як нанорозмірні

гідрофільні пори, де відбувається концентрування та перенос іонів, так і інертні в цьому відношенні гідрофобні пори, розмір яких становить від декількох десятків нанометрів до декількох мікрон [6, 7]. Відповідно, при модифікуванні у полімерній основі можуть осаджуватися частинки різних розмірів і морфології [2]. В залежності від цього, частинки осаджуються в тих або інших порах полімеру. Вони можуть екранувати гідрофільні пори, здавлювати або розтягувати їх. Здавлювання або розтягування обумовлено тим, що неорганічні частинки являють собою додаткові осмотичні центри [2, 7]. Відповідно, змінюються сорбційна активність та електропровідність полімерів. Мета роботи – встановлення впливу морфологічних особливостей частинок неорганічного іоніту, інкорпорованих до іонообмінного полімеру, на функціональні властивості композитів.

Більшість робіт, присвячених іонообмінним композитам, стосуються катіонообмінних матеріалів, оскільки саме такі мембрани застосовуються для паливних елементів [2, 5]. Водночас, у літературі містяться вкрай обмежені відомості стосовно композиційних аніонообмінних матеріалів [4, 8-10]. Області їх застосування включають видалення токсичних іонних забруднень з води [8-10] та знесолення рідин біогенного походження [4] методами іонного обміну [8, 10], дифузійного діалізу [9] та електромембранного розділення [4, 8], зокрема із використанням органо-неорганічного іоніту в якості міжмембранного наповнювача [8]. При очищенні та переробці біологічних рідин застосування іонообмінних смол є обме-

женим внаслідок їх забруднення органічними речовинами, незважаючи на високу ефективність іонного обміну. Наприклад, цей метод дозволяє досягти ступеня знесолення молочної сироватки 99% [11]. Значно менший ступень знесолення реалізується у випадку електродіалізу [11] або діафільтрації [12]. Для досягнення необхідної глибини знесолення сироватки можна запропонувати комбінований метод іонного обміну та електродіалізу (EDI, електродеіонізацію) [13]. Перевагою комбінованого методу перед електродіалізом є безреагентність (функцію регенеруючого агента виконує електричний струм), а перед іонним обміном – безперервність.

Задачі роботи включали: (i) розробку способу одержання аніонообмінних композитів, який передбачає формування неорганічної складової із певними морфологічними особливостями (в агрегованому або неагрегованому стані), (ii) дослідження функціональних властивостей композитів, (iii) тестування отриманих матеріалів у процесах електродеіонізаційного знесолення модельного розчину молочної сироватки та переробки її нанофільтраційного (НФ) пермеату з використанням традиційного іонного обміну. У цій роботі основну увагу зосереджено головним чином на аніонообмінних матеріалах, проте застосували також і катіонообмінний композит.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Для модифікування використовували гелеві іонообмінні смоли на основі стирол-дивінілбензолової матриці (ДП "Смоли", Україна). Сильнокислотна смола КУ-2-8 містила групи  $-\text{SO}_3\text{H}$ , її по-

вна обмінна ємність становила  $1,8 \text{ ммоль см}^{-3}$ . Сильноосновна смола АН-17 містила четвертинні аміногрупи ( $1,15 \text{ ммоль см}^{-3}$ ). Встановлено, що вміст води в набряклих смолах становить близько 50%.

Для модифікування смол використовували реагенти:  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та  $\text{HCl}$  (Черкаський Хімпром ЛТД, Україна), сироватковий білковий концентрат (Promilk, Франція). Для приготування розчину, що моделює концентрат молочної сироватки після нанофільтрації, були використані  $\text{NaCl}$  та  $\text{KCl}$ .  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  застосовували для приготування розчину, який заповнює електродні камери електродіалізної комірки. НФ пермеат, отриманий при переробці молочної сироватки, було надано Пирятинським сирним заводом (група підприємств «Молочний альянс», Україна). Для електродеіонізації використовували мембрани: катіонообмінну МК-40 та аніонообмінну МА-40.

Процедура модифікування аніонообмінної смоли включала такі стадії: (i) набрякання наважки смоли у воді, (ii) імпрегнування смоли  $0,1 \text{ М}$  водним розчином  $\text{TiCl}_4$  або  $\text{ZrOCl}_2$ ; (iii) промивання  $0,01 \text{ М}$  розчином  $\text{HCl}$  для видалення необмінно сорбованого електроліту з макропор, (iv) осадження гідратованого оксиду  $1 \text{ М}$  розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; (v) промивання іоніту деіонізованою водою, (vi) сушіння при  $70^\circ \text{ C}$ , (vii) очищення ультразвуком при  $30 \text{ кГц}$  за допомогою ультразвукової ванни Bamdelin (Bandelin, Угорщина). Вказану процедуру повторювали декілька разів. Таким чином були отримані композити, що містять неагреговані наночастинки (гідратований діоксид цирконію,

ГДЦ) або агрегати наночастинок (гідратований діоксид титану, ГДТ). Було здійснено кілька циклів модифікування. Для синтезу композиту, що містить великі агломерати мікронних розмірів, стадію (iii) було виключено з процедури синтезу. Для кожного типу композитів було вироблено три серії зразків. Для виготовлення кожної серії використовували свіжу іонообмінну смолу. Катіонообмінну смолу модифікували гідрофосфатом цирконію (ГФЦ) 7 разів за методикою [13]. В усіх випадках модифікатори осаджували при  $293 \pm 2$  К.

Для визначення кількості інкорпорованої неорганічної складової іоніти спалювали на повітрі при  $1000^\circ$  С, для цього використовували піч SNOL 7.2 (SNOL, Литва). Вміст безводного оксиду оцінювали за масою залишку.

ТЕМ зображення отримано за допомогою мікроскопу JEOL JEM 1230 (Jeol, Японія). Попередньо гранули іоніту подрібнювали та очищали ультразвуком. Електропровідність насипного шару іонітів вимірювали за допомогою імпедансної системи Autolab (Metrohm Autolab, Нідерланди) аналогічно [8]. Вимірювання проводили в інтервалі частот  $1-10^6$  Гц. Попередньо зразки, регенерували електромембранним методом.

Мінеральний склад нанофільтраційного пермеату становив (ммоль  $\text{дм}^{-3}$ ): К - 34; Na - 17; Cl - 51. Показник хімічного споживання кисню (ХСК) досягав  $510 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Попередньо рідину озонували аналогічно [14], значення ХСК знизилося до  $230 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Пермеат пропускали через іонообмінну колонку діаметром 0,8 см зі швидкістю  $0,3 \text{ дм}^3 \cdot \text{год}^{-1}$ . Колонка

була заповнена аніонітом. Вміст іонів Cl на виході з колонки визначали за допомогою рН-метру I-160 МИ, укомплектованим селективним електродом ELIS-131Cl (Аналітприбор, Беларусь). Через лужний розчин, який утворювався після проходження через колонку, барботували  $\text{CO}_2$ . Іоніт у колонці регенерували 1 М розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$ , елюат нейтралізували  $\text{HNO}_3$ , розчин залишали в чашці Петрі. Після випаровування води утворювалася суха суміш  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Після цього осад розчиняли і аналізували.

Розчин, який моделює білковий концентрат після електродіалізу або діалізації, містив  $1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$  білків,  $0,15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$  KCl і  $0,04 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$  NaCl. Цей розчин демінералізували електродеіонізаційним методом. Використовували трикамерну комірку аналогічно [8]. Між мембранами розташовували суміш органо-неорганічних катіоніту та аніоніту у співвідношенні 1:1. Катіоніт був попередньо модифікований ГФЦ, а аніоніт – неаггрованими наночастинами ГДЦ. Через шар іонітів циркулював модельний розчин ( $10 \text{ дм}^3$ ) зі швидкістю  $20 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$ , а через електродні відділення – 0,1 М розчин  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Електродеіонізацію проводили при постійній напрузі. Електропровідність модельного розчину контролювали за допомогою кондуктометра HI 9932 (Hanna Instruments), реєстрували також значення рН.

Всі експерименти з біологічними рідинами виконували при 284 К.

Розмір інкорпорованих частинок гідратованого оксиду може бути визначений виходячи з термодинамічного підходу Оствальда-Фрейндліха [15]:

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

де  $\bar{C}$  і  $C_{\infty}$  – концентрація розчиненої сполуки в полімері і у перенасиченому розчині відповідно,  $\beta$  – коефіцієнт форми частинок (2,8 для сферичних),  $V_m$  – молярний об'єм нерозчинної сполуки,  $\sigma$  – поверхневий натяг розчинника,  $\varphi$  – кут змочування ( $\cos \varphi = 1$  для гідрофільних речовин),  $r$  – радіус частинок,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура. Частинки, радіус яких менший за значення, отримані з рівняння (1), розчиняються і осідають на більших частинках.

З рівняння (1) видно, що важливим фактором, що визначає розміри інкорпорованих частинок, є природа сполуки, що осаджується. Однак зробити точний розрахунок розміру частинок відповідно до рівняння (1) досить важко, що обумовлено невизначеністю молярного об'єму аморфного гідратованого оксиду, наприклад, ГДЦ. Проте можна використати дані для кристалічного  $ZrO_2$  ( $2,16 \times 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Розглянемо осадження ГДЦ з водного розчину при 293 К (поверхневий натяг води становить  $0,073 \text{ Н м}^{-1}$  за цих умов). Зазвичай концентрацію цирконію у ненасиченому розчині постійної іонної сили, який знаходиться у контакті з важкорозчинною сполукою (наприклад,  $ZrSiO_4$  або кристалічним  $ZrO_2$ ), визначають аналітично [16]. Такі дані відповідають числівнику підлогарифмічного дробу рівняння (1). Концентрація перенасиченого розчину (знаменник підлогарифмічного дробу) – вміст Zr у розчині над свіжоосадженим або й навіть зістареним

$Zr(OH)_4$ . Для лужних середовищ значення концентрацій у ненасиченому та перенасиченому розчинах розрізняються на порядок ( $10^{-8}$  та  $10^{-7}$  моль\*дм<sup>-3</sup> відповідно), таким чином  $\ln \bar{C}/C_{\infty} \approx 2,3$ . Мінімальний діаметр частинок ГДЦ, осадження яких можливо з термодинамічної точки зору, становить 1,5 нм. У полімері домінують саме такі частинки, які осаджені при мінімальному вмісті необмінно сорбованих гідроксокомплексів цирконію (рис. 1а). За найбільшого вмісту у полімері таких іонів, ГДЦ осаджується у вигляді великих частинок розміром декілька мікрон (рис. 1б). Розподіл неагрегованих наночастинок за діаметром, який побудовано за даними аналізу ТЕМ-зображень, являє собою типову гаусіану, максимум якої відповідає 2 нм (рис. 1в). Наночастинки розташовані близько одна до одної, але не агреговані, оскільки вони стабілізовані стінками пор полімеру. Враховуючи розмір наночастинок, вони локалізовані у гідрофільних порах, а великі агрегати – у гідрофобних.

Молярний об'єм  $TiO_2$  трохи менший порівняно з  $ZrO_2$  ( $\approx 2 \times 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Таким чином, слід очікувати менших розмірів частинок ГДТ згідно рівняння (1). Однак, на відміну від ГДЦ, ГДТ осаджується у вигляді більших первинних частинок, які утворюють агрегати (рис. 2).

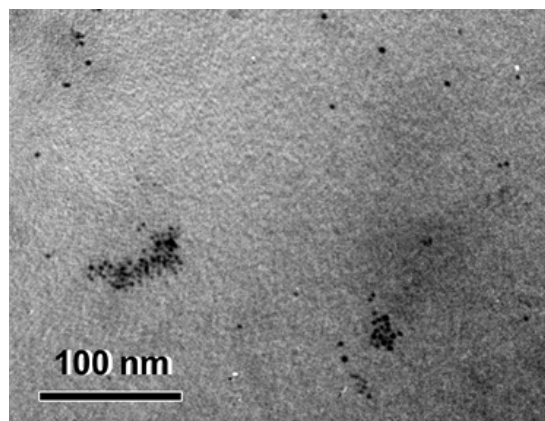
Отримані результати можна пояснити, приймаючи до уваги рівняння (2). Це рівняння було одержано нами раніше, виходячи з формули (1) [10]:

$$r = -\frac{\beta V_m \sigma \cos \varphi}{RT \left[ \ln DP - \ln C_{Cat, \infty}^{z+} - z \ln \left( K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5} - \frac{V_A(z \bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{NH_4OH}} \right) \right]} \quad (2)$$

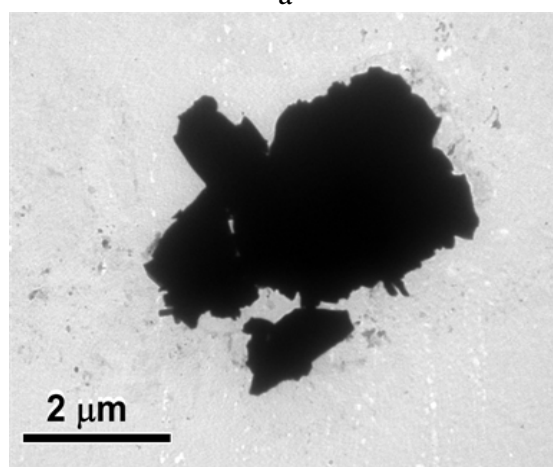
Рівняння (2) пов'язує розмір частинок, що осаджуються, із добутком розчинності сполуки  $Cat(OH)_z$ , константою дисоціації осаджувача ( $K_{NH_4OH}$ ), його концентрацією ( $C_{NH_4OH}$ ) та об'ємом, концентрацією катіонів металу  $C_{Cat,\infty}^{z+}$  у розчині (тут  $z$ —заряд), концентрацією сорбованих катіонів в одиниці об'єму аніонообмінного полімеру  $\bar{C}_{Cat}$ , повною обмінною ємністю останнього  $\bar{A}$  та об'ємом полімеру  $V_i$ . Аналогічне рівняння отримано для осадження неорганічного катіоніту гідрофосфату цирконію в катіонообмінній смолі [17]. Експериментальне підтвердження запропонованих теоретичних підходів наведено у [10, 17, 18].

У випадку осадження гідратованих оксидів металів IV групи, розрахунок розміру частинок за рівнянням (2) утруднено. Труднощі пов'язані передусім із розрахунком добутку розчинності внаслідок великого різноманіття іонних форм, які існують у розчині над осадом. Наприклад, при розчиненні ГДЦ утворюються мономерні катіони  $Zr(OH)_3^+$ ,  $Zr(OH)_2^{2+}$ ,  $Zr(OH)^{3+}$ , недисоційований  $Zr(OH)_4$ , а також полімерні катіони  $Zr_4(OH)_8^{8+}$  та  $Zr_2(OH)_6^{2+}$  [19]. Тим не менш, рівняння (2) дозволяє визначати напрямок спрямованого регулювання розміру частинок шляхом вибору того чи іншого модифікатора, полімерної основи, розчинника або осаджувача, варіювання концентрацій реагентів тощо.

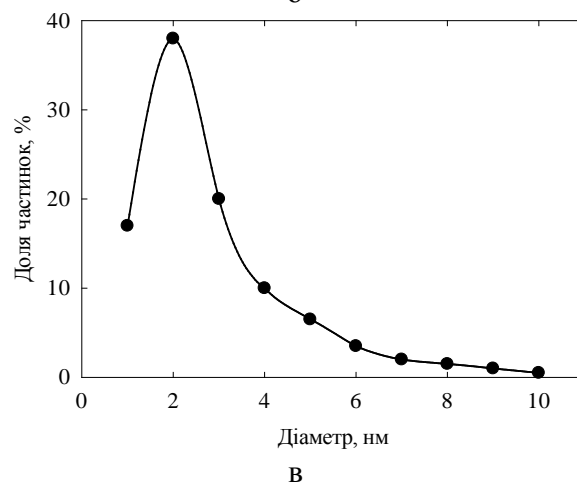
Як видно з рівняння (2), розчинність сполуки, що осаджується, є ключовим фактором, який визначає розмір частинок: чим менш розчинною є сполука, тим менші частинки утворюються.



а



б



в

Рис. 1. ТЕМ-зображення неагрегованих наночастинок ГДЦ в аніонообмінному полімері (а), їх агрегатів (б), розподіл неагрегованих наночастинок за розмірами (в)

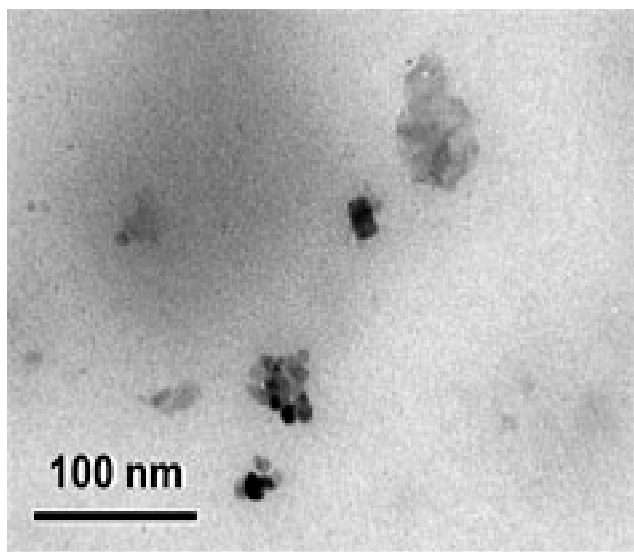
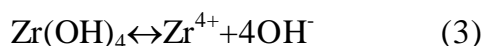
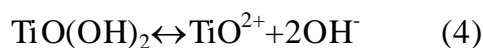


Рис. 2. ТЕМ зображення агрегованих наночастинок ГДТ у полімерній основі

Так, теоретично розрахована константа рівноваги реакції [20]:



становить  $10^{-52}$  моль \* дм<sup>-3</sup>, а реакції:



досягає набагато більшої величини ( $10^{-27.3}$  моль дм<sup>-3</sup>). Таким чином, ГДТ утворює більші частинки, ніж ГДЦ (порівняння рис. 2 та рис. 1а).

При великому вмісті гідроксокомплексів цирконію в полімерній основі (збільшення величини  $\bar{C}_{Cat}$ ) збільшується модуль логарифмічного від'ємника

$$z \left| \ln \left( K_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.5} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.5} - \frac{V_i(z\bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{\text{NH}_4\text{OH}}} \right) \right|, \text{ враховуючи, що } K_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.5} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.5} - \frac{V_i(z\bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{\text{NH}_4\text{OH}}} < 1. \text{ Відповідно, зменшується модуль знаменника дробу (2), адже для слабкорозчинного ГДЦ різниця } \ln DP - \ln C_{Cat,\infty}^{z+} \text{ є також від'є-}$$

мною величиною, проте збільшується значення  $r$ . Таким чином, збільшення концентрації солі металу в аніонообмінному полімері призводить до укрупнення частинок, які осаджуються. Дійсно, у випадку, коли більша частина необмінно сорбованих гідроксокомплексів цирконію не видалялася з аніонообмінного полімеру, осаджувалися великі агломерати мікронних розмірів (див. рис. 1б). Такі утворення розташовані у гідрофобних порах, а саме в дефектах структури полімеру.

Найбільший вміст модифікатору досягається при осадженні агломератів ГДЦ. Після першого циклу модифікування вміст неорганічного іоніту становив 24-33% для різних серій сорбентів. Це означає погану відтворюваність складу органо-неорганічних матеріалів такого типу. У цьому випадку подальше модифікування не проводили.

Як показано на прикладі ГДТ, краща відтворюваність досягається, при утворенні більш дрібних частинок. Рис. 3а ілюструє вміст неорганічної складової в іонообмінній смолі під час постадійного модифікування. Найменшу кількість наповнювача виявлено для композитів, що містять неагреговані наночастинки ГДЦ. Ці органо-неорганічні іоніти демонструють найкращу відтворюваність складу, про що свідчить найнижче стандартне відхилення (рис. 3б).

Кількість і морфологія модифікатору впливають на набування композитів, їх обмінну ємність, та електропровідність, яка відображає швидкість переносу протіонів  $\text{OH}^-$ . Для визначення обмінної ємності зразки витримували в 0.1 М розчині NaCl, рН корегували розчином HCl.

Об'ємне співвідношення іоніту та розчину становило 1:500. Утворений лужний розчин відтитрували розчином HCl і розраховували ємність. Перед вимірюваннями електропровідності зразки витримували у деіонізованій воді або урівноважували з дуже розбавленим розчином HCl (pH 4).

Результати наведено у таблиці 1. Зразки, які містять неагреговані наночастинки, демонструють менше набухання у порівнянні з немодифікованим іонітом внаслідок екранування наночастинками гідрофільних пор, які й зумовлюють набухання [7]. Відповідно, збільшується обмінна ємність на одиницю об'єму та електропровідність насипного шару, ймовірно, за рахунок концентрації рухливих носіїв заряду.

При pH 4 електропровідність збільшується, оскільки внесок у перенос іонів забезпечують не тільки протиіони функціональних груп, але й проти- та коіони необмінно сорбованого електроліту.

На відміну від зразків, модифікованих неагрегованими наночастинками, іоніти, що містять агрегати, демонструють більше набухання порівняно з немодифікованою смолою. Оскільки такі агрегати розташовані у гідрофобних порах, вони являють собою додаткові осмотичні центри, які й зумовлюють підвищене набухання. Внаслідок цього, при pH 7 об'ємна обмінна ємність є меншою, ніж для вихідного іоніту. Для іоніту, який містить 19% ГДТ, при pH 4 ємність дещо перевищує аналогічну величину для немодифікованої смоли. Це обумовлено внеском протиіонів Cl<sup>-</sup> функціональних груп неорганічної складової, адже у кислому сере-

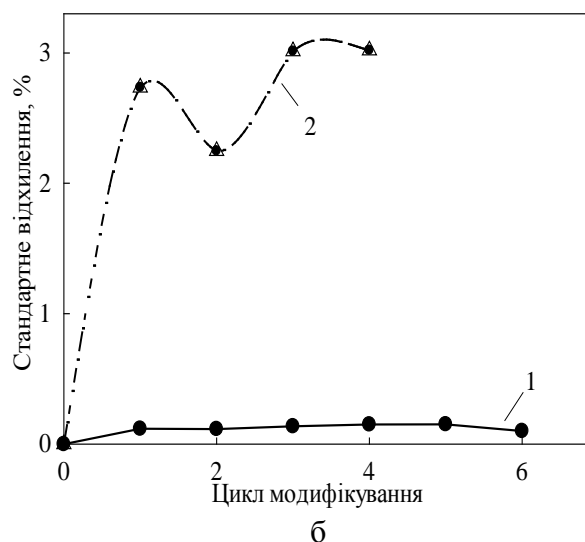
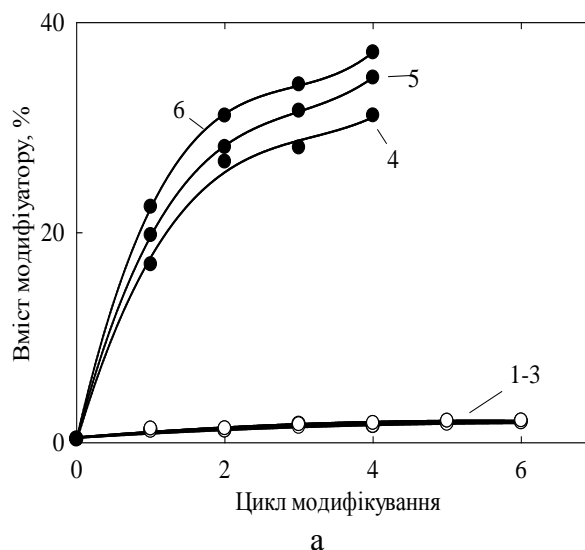


Рис. 3. Вміст зневодненого оксиду у композиціях (а) та стандартне відхилення (б) для кожного циклу модифікування трьох серій зразків, що містять ГДЦ (а, 1-3, б, 1) та ГДТ (а, 4-6, б, 2).

довищі посилюється протонування груп -ОН. Зменшення pH також призводить до збільшення електропровідності, що обумовлено зростанням концентрації рухливих носіїв заряду.



Т а б л и ц я 1

**Характеристики зразків композиційних іонітів**

Модифікатор		Набування, %	Обмінна ємність, СГ, ммоль *см <sup>-3</sup>		Електро- провідність Ом <sup>-1</sup> *м <sup>-1</sup>		Видалення іонів СГ з нанofільтраційного пер- меату	
тип	вміст, мас. %		рН 7	рН 4	рН 7	рН 4	Ємність до про- скоку, ммоль*см <sup>-3</sup>	Ступень знесолення, %
—		45	1,15	1,15	0,042	0,082	0,75	95
ГДЦ, неагре- говані нано- частинки	1,3	39	1,25	1,35	0,059	0,095		
	2,2	35	1,40	1,57	0,075	0,108	1,00	99
ГДТ, агрега- ти наночас- тинок	19	60	1,05	1,25	0,010	0,042	1,30	99
	35	83	0,82	1,10	0,008	0,024	—	—
ГДЦ, частинки мі- кронних роз- мірів	33	78	0,79	1,12	0,012	0,020	—	—

Обмінна ємність та швидкість переносу іонів є важливими показниками, які визначають ефективність застосування того або іншого сорбенту в іонообмінних колонах. Для видалення аніонів СГ з нанofільтраційного пермеату (рН 4) у динамічних умовах застосовували іоніти, для яких було знайдено підвищену обмінну ємність та електропровідність. Для модифікованих іонітів знайдено більшу ємність до проскоку, а також більший ступень видалення СГ (див. таблицю 1). У колонці утворювався лужний розчин. Після пропускання через цю рідину СО<sub>2</sub> утворювався содовий розчин, який можна використовувати для першого промиван-

ня обладнання переробки молокопродуктів. Іоніти регенерували розчином аміаку, елюат нейтралізували азотною кислотою. Після випарювання сухий залишок аналізували. Як було знайдено, мольне співвідношення NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> та NH<sub>4</sub>Cl становило 1:1,3 (вихідна смола) та 1:3,7 (композит, який містить ГДТ). Це означає більш високий вміст хлорид-іонів у композиті порівняно з немодифікованим іонітом. Елюат після регенерації іоніту та нейтралізації, або сухі суміші солей можна використовувати як добавки до добрив. Вода після промивання колонки може бути застосована для приготування свіжого розчину NH<sub>4</sub>OH. Перевагою іонообмінної обробки

нанофільтраційного пермеату є відсутність у нього неприємного запаху, спричиненого деградацією амінокислот. При пропусканні пермеату через колонку амінокислоти сорбуються іонітом разом з аніонами  $Cl^-$ .

Для електродеіонізаційної переробки білкового концентрату застосовували іоніт, який характеризується найбільшою електропровідністю, тобто зразок, що містить 2,2% ГДЦ у вигляді неагрегованих наночастинок. Іоніт змішували із органічно-неорганічним катіонітом у співвідношенні 1:1. Знесолення здійснювали при напрузі 5 В. Через 7 год електропровідність модельного розчину зменшилася на 20% (рис. 4), при цьому зареєстровано незначний зсув рН з 7 до 8.2. Це свідчить про невеликий надлишок катіонів  $Na^+$  у розчині. Іншими словами, катіони та аніони  $Cl^-$  переносяться до електродних відділень приблизно в еквівалентній кількості. Оскільки рН реального розчину білкового концентрату становить 4-5, незначне підвищення швидкості знесолення може бути досягнуто шляхом варіювання геометричних параметрів електродіалізної комірки та гідродинамічних умов.

Ще одним шляхом інтенсифікації масопереносу є підвищення напруги. Проте перебіг електродеіонізації при 10-40 В ускладнено підкисленням розчину у відділенні знесолення. Значення рН зменшувалося до 3 (10 В), або й навіть до 2.3 (40 В). В результаті електропровідність розчину значно підвищувалася. Таке підкислення є небажаним, адже воно спричинює денатурацію білків. Навпаки, розчин в електродних відділеннях підлужу-

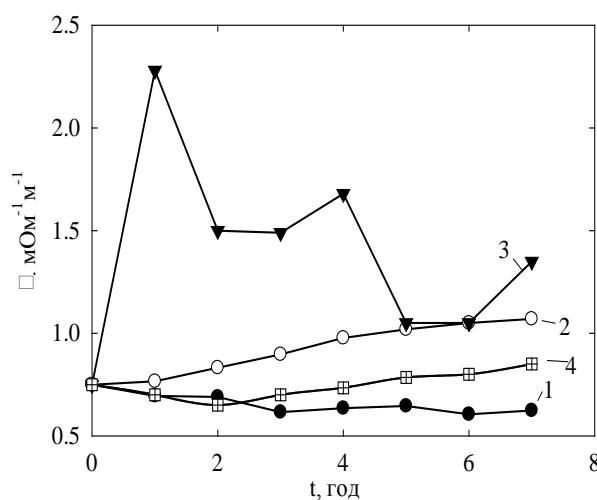


Рис. 4. Застосування композиційних іонітів (1-3) та суміші композиційний катіоніт-немодифікований аніоніт (4) для електродеіонізаційного знесолення білкового концентрату молочної сироватки при 5 (1, 4), 10 (2) та 40 (3)

вався. Даний факт обумовлено надлишком аніонів у білковому концентраті, електронейтральність якого забезпечується іонами  $H^+$ , що генеруються на границі розділу фаз аніоніт-розчин та аніонообмінна мембрана-розчин внаслідок розкладання води. З оглядом на кислотність концентрату, генерація іонів  $H^+$  відбувається більш інтенсивно, ніж генерація іонів  $OH^-$  на границі розділу катіоніт-розчин та катіонообмінна мембрана розчин.

Підкислення спричинює протонування аміногруп білків, що сприяє їх адсорбції на зовнішній поверхні гранул катіоніту та катіонообмінної мембрани. Таким чином, зовнішня поверхня катіонообмінних матеріалів блокується, що уповільнює генерацію іонів  $OH^-$ . Отже, підвищення напруги є небажаним способом

інтенсифікації масопереносу.

Навпаки, підлучення сприяє дисоціації карбоксильних груп амінокислот білків: при цьому слід очікувати їх адсорбцію на поверхні аніоніту, і, як наслідок, зниження швидкості переносу аніонів. Проте при напрузі 5 В перенос катіонів та аніонів відбувається приблизно з однаковою швидкістю. Навпаки, при заміні композиційного аніоніту на немодифікований спостерігається тенденція до збільшення електропровідності розчину внаслідок підлучення (рН перевищує 9). Це свідчить про блокування білками поверхні гранул аніонообмінної смоли, яка, на відміну від композиту, не виявляє стійкість до органічних забруднень.

**ВИСНОВКИ.** ГДЦ, якому притаманна менша розчинність у порівнянні з ГДТ, утворює неагреговані наночастинки у полімерній аніонообмінній матриці. Такі іоніти характеризуються відтворюваністю складу на відміну від сорбентів, що містять агрегати наночастинок. На відміну від вихідної смоли, іоніт, модифікований наночастинами, демонструє підвищену обмінну ємність та електропровідність. Матеріал такого типу може бути застосований як міжмембранний наповнювач для глибокого електромембранного знесолення молочної сироватки. Іоніт, що містить агрегати, може бути використаний для знесолення біологічних рідин методом традиційного іонного обміну. Так, при знесоленні нанофільтраційного сироваткового пермеату отримано лужний розчин для миття обладнання харчової промисловості. При регенерації іоніту утворюється розчин азотвмісних солей, які можна використовувати в якості добрива.

Окрім харчової промисловості, до потенційних сфер застосування органо-неорганічних іонітів відносяться водопідготовка, іонообмінна хроматографія, фармацевтична промисловість тощо.

#### КОМПОЗИЦИОННЫЕ ИОНИТЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Дзязько Ю.С.<sup>1\*</sup>, І.В. Федіна<sup>2</sup>, В.В. Захаров<sup>3</sup>, Е.А. Коломієць<sup>1</sup>, К.О. Куделко<sup>1</sup>

*1 Інститут общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

*2 Киевський національний університет технологій и дизайну, ул. Немировича-Данченко 2, 01011, г. Киев, Украина*

*3 Национальный университет пищевых технологий МОН Украины, ул. Владимирская 48, Киев, 01601, Украина*

*\*e-mail: dzyazko@gmail.com*

Разработан способ направленного формирования частиц гидратированных оксидов циркония и титана в анионообменных смолах. Применен подход, основанный на термодинамическом уравнении Оствальда-Фрейндлиха. Такой подход, в частности, связывает размер частиц с растворимостью соединения, объемом и концентрацией реагентов. Менее растворимый диоксид циркония осаждается в виде неагрегированных наночастиц, размер которых не превышает 10 нм, состав таких композитов является наиболее воспроизводимым. В случае более растворимого диоксида титана, образуются агрегаты наночастиц (до 70 нм). При повышении концентрации раствора соли металла в полимере, осаждаются частицы микронных размеров. Состав материалов такого типа воспроиз-

изводится еще хуже. Неагрегированные наночастицы увеличивают обменную емкость полимерного ионита, что приводит к увеличению его электропроводности в 1.4-1.8 раз. Это обусловлено возрастанием концентрации подвижных носителей заряда в полимерной основе за счет уменьшения ее набухания и вклада противоионов функциональных групп неорганической составляющей в перенос ионов. Напротив, агрегаты наночастиц усиливают набухание полимера, результатом чего является уменьшение емкости и электропроводности. Иониты применены для ионообменной переработки наночастиц пермеата молочной сыворотки и для электромембранного обессоливания белкового концентрата.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** органо-неорганический ионит, оксид циркония, оксид титана, электродеионизация, молочная сыворотка.

#### COMPOSITE ION-EXCHANGES FOR THE RECYCLING OF LIQUID WASTE OF DAIRY INDUSTRY

Yu. S. Dzyazko<sup>1\*</sup>, I.V. Fedina<sup>2</sup>, V. V. Zakharov<sup>3</sup>, Ye.O. Kolomiets<sup>1</sup>, K.O. Kudelko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*V.I. Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Palladin Ave. 32/34, Kyiv, 03142, Ukraine*

<sup>2</sup>*Kyiv National University of Technology and Design, Nemirovich-Danchenko str. 2, 01011, Kyiv, Ukraine*

<sup>3</sup>*National University of Food Technologies of the MES of Ukraine, Vladimirska str. 48, Kyiv, 01601, Ukraine*

\*e-mail: dzyazko@gmail.com

The method of directed formation of particles of hydrated zirconium and titanium oxides into anion exchange resins has been developed. The approach based on the Ostwald-Freundlich

thermodynamic equation is applied. Such approach, in particular, connects the size of particles with the solubility of the compound, volume and concentration of reagents. Less soluble zirconium dioxide is deposited as non-aggregated nanoparticles, the size of which does not exceed 10 nm. The composition of such composites is the most reproducible. In the case of more soluble titanium dioxide, aggregates of nanoparticles (up to 70 nm) are formed. When the concentration of the solution of metal salts in the polymer increases, the particles of micron size are deposited, the composition of this type of material is less reproduced. Non-aggregated nanoparticles increase the exchange capacity of the polymer. This leads to an increase in its electrical conductivity in 1.4-1.8 times. This is due to an increase in the concentration of mobile charge carriers in the polymer matrix that is caused by reducing its swelling. Other reason is a contribution of the counter-ions of the functional groups of inorganic component to ion transport. On the contrary, the aggregates of nanoparticles amplify the polymer swelling, resulting in a reduction of exchange capacity and electrical conductivity. Ion-exchangers were used for the ion exchange processing of nanofiltration permeate of milky whey, and for electromembrane desalination of protein concentrate.

**K e y w o r d s:** Organic-inorganic ion-exchanger, zirconium dioxide, titanium dioxide, electrodeionization, milky whey.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Samiey B., Cheng Ch.-H., Wu J. Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review // *Materials* – 2014, – 7. N 2. – P. 673-726.
2. Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Perlova

- O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E.* Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (review) // Springer Proceedings in Physics. – 2019. – **222**. – P.235-253.
3. *Mikhaylin S., Bazinet L.*, Fouling on ion-exchange membranes: classification, characterization and strategies of prevention and control // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – **229**. – P. 34-56.
4. *Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Kudelko K.O., Belyakov V.N.* Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol // Nanoscale Research Letters – 2017. – **12**, – P.1-9. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2208-4>
5. *Muthumeenal A., Rethinam A.J., Nagendran A.* Sulfonated polyethersulfone based composite membranes containing heteropolyacids laminated with polypyrrole for electrochemical energy conversion devices // Solid State Ionics, – 2016. – **296**, – P. 106-113.
6. *Hsu W.Y., Gierke T.D.* Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes // J. Membr. Sci. – 1983. – **13**. – P. 307-326.
7. *Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu.* Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques// Adv. Colloid. Interface Sci. – 2017. – **246**. – P. 196-216.
8. *Dzyazko Y., Kolomyets E., Borysenko Y., Chmilenko V., Fedina I.* Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions // Mater. Today: Proc. – 2019, – **6**. – P. 260-269.
9. *Chavan V., Agarwal Ch., Adya V.C., Pandey A.K.* Hybrid organic inorganic anion exchange pore filled membranes for recovery of nitric acid from highly acidic aqueous solutions// Water Res. – 2018, – **133**. – P. 87-98.
10. *Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S.* Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals // Appl. Nanosci. – 2019, – **9**, – P. 997-1004.
11. *Greiter M., Novalin S., Wendland M., Kulbe K.-D., Fischer J.* Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: Analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand// J. Membr. Sci. – 2002, – **210**. – P. 91-102.
12. *Marx M., Sixt A., Hofsommer J., Wörthmann M., Kulozik U.* Manufacturing of demineralized whey concentrates with extended shelf life: Impact of the degree of demineralization on functional and microbial quality criteria // Food Bioprod. Proc. – 2019, – **114**. – P. 1-11.
13. *Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N.* Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd<sup>2+</sup> Ions from Diluted Solutions // Separ. Sci. Technol. – 2013. – **48**, N 14. – P. 2140-2149.
14. *Zmievskaia Y.G., Zakharov V.V., Rudenko O.S., Biletskaya I.M., Myronchuk V.G.* //

- Acta Periodica Technologica – 2018, – **48**. – P. 315-323.
15. Myerson A.S. (ed.) Handbook of Industrial Crystallization. Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002.
16. Kobayashi T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H. Solubility of zirconium(IV) hydrous oxides. // J. Nuclear Sci. Tech. – 2007, – **44**. – P. 90-94.
17. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations // Nanoscale research letters. – 2017. – **12**. – 209. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
18. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds // Springer Proc. Phys. – 2018. – **210**. – P. 3-15.
19. Ekberg C., Kallvenius G., Albinsson Y., Brown P.L. Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV) // J. Solut. Chem. – 2004. – **33**. – P. 47-49.
20. Choy J.-H., Yang-Su Han Y.-S., Kim J.-T. Hydroxide Coprecipitation Route to the Piezoelectric Oxide Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) // J. Mater. Chem. – 1995. – **5**, N 1. – P. 65-69.
- Containing Inorganic Nanoparticles (Review). *Springer Proceedings in Physics*. 2019. **222**:235.
3. Mikhaylin S., Bazinet L., Fouling on ion-exchange membranes: classification, characterization and strategies of prevention and control. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. **229**: 34.
4. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Kudelko K.O., Belyakov V.N. Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electro dialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Research Letters*. 2017. **12**: 1.
5. Muthumeenal A., Rethinam A.J., Nagendran A. Sulfonated polyethersulfone based composite membranes containing heteropolyacids laminated with polypyrrole for electrochemical energy conversion devices. *Solid State Ionics*. 2016. **296**: 106.
6. Hsu W.Y., Gierke T.D., Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci.* 1983. **13**: 307.
7. Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Yu.M., Shkol'nikov E.I., Blinov I.A., Investigation of ion-exchange materials structure by standart porosimetry method. *J. Applied Chemistry of the USSR*. 1985. **58**: 2029
8. Dzyazko Y., Kolomyets E., Borysenko Y., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater. Today: Proc.* 2019. **6**: 260.
9. Chavan V., Agarwal Ch., Adya V.C., Pandey A.K. Hybrid organic inorganic anion exchange pore filled membranes for recovery of nitric acid from highly acidic aqueous solutions. *Water Res.* 2018. **133**: 87.

#### REFERENCES

1. Samiey B., Cheng Ch.-H., Wu J. Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review. *Materials*. 2014. **7**: 673.
2. Dzyazko Yu., Volfkovich Yu., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E., Effect of porosity on Ion Transport Through Polymers and Polymer-Based Composites

10. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl. Nanosci.* 2019. **9**: 997.
11. Greiter M., Novalin S., Wendland M., Kulbe K.-D., Fischer J. Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: Analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand. *J. Membr. Sci.* 2002. **210**: 91.
12. Marx M., Sixt A., Hofsommer J., Wörthmann M., Kulozik U. Manufacturing of demineralized whey concentrates with extended shelf life: Impact of the degree of demineralization on functional and microbial quality criteria. *Food Bioprod. Proc.* 2019. **114**: 1.
13. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd<sup>2+</sup> Ions from Diluted Solutions. *Separ. Sci. Technol.* 2013. **48**: 2140.
14. Zmievsii Y.G., Zakharov V.V., Rudenko O.S., Biletskaya I.M., Myronchuk V.G. *Acta Periodica Technologica.* 2018. **48** : 315.
15. Myerson A.S. (ed) Handbook of Industrial Crystallization. Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002. ISBN 978-0-7506-7012-8.
16. Kobayashi T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H., Solubility of zirconium(IV) hydrous oxides. *J. Nuclear Sci. Tech.* 2007. **44**: 90.
17. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations. *Nanoscale research letters.* 2017. **12**: 209. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
18. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proc. Phys.* 2018. **210**: 3.
19. Ekberg C., Kallvenius G., Albinsson Y., Brown P.L. Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV). *J. Solut. Chem.* 2004. **33**: 47.
20. Choy J.-H., Yang-Su Han Y.-S., Kim J.-T. Hydroxide Coprecipitation Route to the Piezoelectric Oxide Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT). *J. Mater. Chem.* 1995. **5**: 65.

Надійшла 22.05.2020