

**Л.М.Рождественська, Ю.С.Дзязько, Ю.Г.Змієвський, О.В.Пальчик, В.М.Беляков**

## **СТРУКТУРА ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МЕМБРАН ДЛЯ ЗНЕСОЛЕННЯ РІДИН БІОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ \***

Синтезовано органо-неорганічні іонообмінні мембрани на основі полімерних гетерогенних матриць, що містять наночастинки гідрофосфату цирконію та гідратованого діоксиду цирконію. Методами електронної сканувальної мікроскопії, імпедансної спектроскопії, еталонної контактної порометрії та потенціометрії встановлено взаємозв'язок між пористою структурою та функціональними властивостями цих матеріалів. Визначено, що наночастинки сприяють інтенсифікації переносу іонів через мембрани, а агрегати слугують бар'єром проти проникнення до мембрани необмінно сорбованого електроліту та органіки, яка отруєє полімер. Такий бар'єр унеможливує концентраційну поляризацію в умовах дограничного струму і, відповідно, утворення осаду в об'ємі мембран. Отримані матеріали застосовані для електродіалізу молочної сироватки.

*ВСТУП.* Електромембранні процеси використовують для вилучення токсичних і цінних іонних компонентів із стічних вод промислових підприємств, виробництва питної води, демінералізації шахтних вод, очищення органічних речовин тощо [1–4]. У харчовій промисловості електродіалізне розділення проводять, зокрема, при переробці соків (корегування рН) [5], знесоленні молочної сироватки [6] та після спиртової барди [7]. Традиційно в таких процесах застосовують полімерні іонообмінні мембрани [1–7], проте їх недоліком є здатність до акумулювання органічних речовин та мікроорганізмів (fouling) [8]. Це приводить до втрати функції іонообмінних мембран — спроможності пропускати іони виключно того або іншого знаку заряду.

Проблема може бути вирішена модифікуванням полімерних мембран неорганічними іонітами [9–11]. Як правило, воно зводиться до утворення механічно нестійкого активного шару на зовнішній поверхні мембрани. Подібні органо-неорганічні мембранні матеріали, в основному, призначені для низькотемпературних паливних елементів [10, 11]. Інформація щодо мембран такого типу для процесів електродіалізу, а в особливості для знесолення біологічних рідин, є вельми обмеженою.

У даній статті розглянуто можливість отримання органо-неорганічних мембран шляхом фор-

мування активного шару [3, 4, 12, 13] безпосередньо в порах полімерної основи та використання цих мембран для електродіалізного знесолення молочної сироватки. Такий підхід дозволяє спрямовано формувати необхідну форму неорганічної складової у полімерній матриці (неагреговані наночастинки або їх агрегати). Кожний тип частинок виконує свою власну функцію та визначає функціональні властивості мембран, тому доцільно розглянути вплив цих частинок на пористість полімерної матриці іонообмінних мембран.

Мета роботи полягала у встановленні взаємозв'язку між пористою структурою іонообмінної матриці та функціональними властивостями мембран, виявленні функцій, які виконують частинки, розташовані у тих або інших порах полімеру. Ця інформація є необхідною для спрямованого формування властивостей мембран. Композиційні мембрани застосовані для електродіалізу молочної сироватки, яка містить значну кількість протеїнів, що отрують мембрани.

Катіонообмінну мембрану модифікували гідрофосфатом цирконію (ГФЦ), а аніонообмінну — гідратованим діоксидом цирконію (ГДЦ). ГФЦ є слабкокислотним іонообмінником, максимальна обмінна ємність якого реалізується у нейтральному і лужному середовищах та обумовлена гідро- і дигідрофосфатними групами. ГДЦ сорбує аніони переважно у кислих розчинах, а ка-

\* Роботу виконано в рамках цільової комплексної програми досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва” № 9–14 від 01.04.14.

тіони — у лужних. Ізоелектрична точка, за якої катіоно- та аніонообмінна ємності є рівними, досягається у нейтральному середовищі. Таким чином, функціональні властивості композиційних мембран визначаються також іонообмінною спроможністю неорганічного наповнювача.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Полімерною матрицею служили гетерогенні катіонообмінна (МК-40) і аніонообмінна (МА-40) мембрани (Щекіноазот, РФ). Товщина мембран у набряклому стані становила 600 мкм. Процедура модифікування мембран включала: імпрегнування мембрани водою для набухання; імпрегнування мембрани 1 М розчином  $ZrOCl_2$  протягом 24 год при 298 К; послідовне промивання 0.01 М  $HCl$  до рН 2 для максимального видалення необмінно сорбованого електроліту; обробку мембрани 1 М розчином  $H_3PO_4$  при 298 К (МК-40) або імпрегнування мембрани 1 М  $NH_4OH$  (МА-40); багаторазове промивання деіонізованою водою до нейтральної реакції; висушування в ексікаторі до постійної маси; обробку зразка ультразвуком для очищення зовнішньої поверхні мембран від осаду; висушування в ексікаторі; зважування та подальше зберігання у деіонізованій воді.

Мембрани досліджували методом СЕМ за допомогою електронних мікроскопів Jeol JSM 6700 F та JFC-1600 (Jeol). Попередньо шар платини осаджували на зовнішній поверхні мембран при 3 Па за допомогою пристрою Jeol JFC-1600 Auto fine coater (Jeol).

Зразки композиційних мембран досліджували методом еталонної контактної порометрії аналогічно роботі [14]. Спочатку їх вакуумували при 343 К, в якості робочої рідини брали воду. Вимірювання проводили при сушінні комплексу мембрана — керамічні еталони. Контакт між досліджуваними та еталонними зразками здійснювали при фіксованому тиску 0.1 МПа.

Зарядову селективність мембран оцінювали шляхом вимірювання мембранного потенціалу ( $E_M$ ). Ефективна площа мембрани ( $S$ ) становила  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$  (4x4 см). Відділення комірки були заповнені розчином  $NaCl$  (0.5 та 1 М). Для визначення електропровідності системи мембрана—розчин використовували аналогічну двокамерну комірку. Вимірювання виконували за допомогою імпедансної системи Autolab в інтервалі  $10^2$ — $10^6$  Гц. Опір системи визначали за положенням широкого плато на частотному спектрі дій-

сної складової імпедансу  $Z'$ . Опір мембрани знаходили як різницю між опором комірки з мембраною та без мембрани згідно з роботою [15].

При електродіалізі молочної сироватки застосовували трикамерну електродіалізу комірку, яка відповідала схемі: катодне відділення – катіонообмінна мембрана – відділення знесолення – аніонообмінна мембрана – анодне відділення [4]. Ефективна площа мембран становила  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$  (4x4 см). Крім комірки, установка включала два незалежні рідинні ланцюги, джерело струму та вимірювальну апаратуру. Сироватка циркулювала через центральне відділення, а через катодне та анодне відділення (камери концентрування) — 0.1 М розчин  $HCl$ . Проводили моніторинг концентрації іонів  $K^+$ ,  $Na^+$  (полум'яно-фотометричним методом),  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  (атомно-абсорбційним методом), а також аніонів  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  (спектрофотометричним методом).

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Раніше було встановлено, що імпрегнування катіоніту розчином  $ZrOCl_2$  приводить до заміщення протиіонів ( $H^+$ ) полімерними іонами  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]_n^{8+}$  і після обробки фосфорною кислотою у кластерах та каналах відбувається осадження неагрегованих наночастинок ГФЦ розміром 4–20 нм [3, 12, 13]. У випадку аніоніту катіони розчинних гідроксокомплексів цирконію спроможні потрапляти до матриці лише як необмінно сорбований електроліт, тому осад неорганічного іоніту ГДЦ у вигляді агрегатів ( $\approx 100$  нм) формується, в основному, поза транспортними порами полімеру у міжгелевих проміжках (рис. 1, а). Аналогічні закономірності осадження неорганічної складової є характерними і для мембран МК-40, вочевидь, містить неагреговані наночастинки, а в МА-40 таких частинок менше. Так, на СЕМ-зображенні аніонообмінної мембрани (б) спостерігаються невеликі агрегати ( $\approx 100$  нм). У дефектах структури полімерної складової помітні також агрегати мікронних розмірів (в). У порах між полімерною складовою та зв'язуючим агрегати неорганічного іоніту не знайдені. Агрегати, розмір яких становить  $\approx 100$  нм та декілька мікрон, виявлені також і в катіонообмінній мембрані.

Результати вимірювань густини мембран та порометричних досліджень наведені у табл. 1. Як видно, величини уявної та дійсної густини показують тенденцію до зростання у випадку МК-40

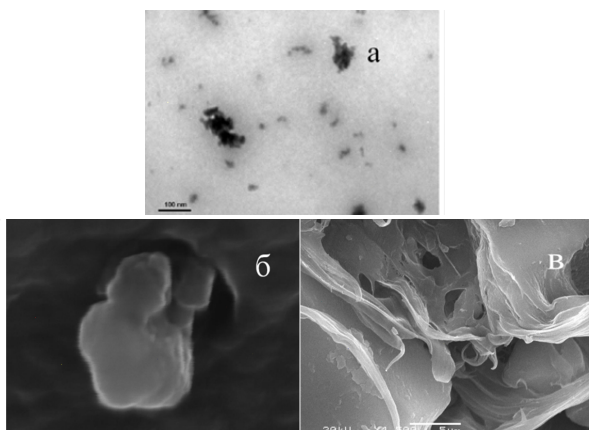


Рис. 1. ТЕМ-зображення (а) наночастинок ГДЦ в аніонообмінному полімері (гранульованому іоніті) та СЕМ-зображення (б, в) агрегатів ГДЦ в аніонообмінній мембрані МА-40.

та до зниження — для МА-40. Загальна пористість вихідних та модифікованих мембран є практично однаковою.

Оскільки умови термічної обробки, яка передувала порометричним вимірюванням, не забезпечували дегідратацію неорганічного наповнювача, дані відносяться лише до полімерної матриці. На диференціальних кривих розподілу об'єму пор за радіусами помітні декілька піків (рис. 2), площа яких дорівнює об'єму тих або інших пор. Мікропори ( $r=2.5$  нм) відповідають каналам. Пори радіусом 16 та 40 нм відносяться до кластерів та міжгелевих проміжків. Більші пори (піки при  $r=630\text{—}1000$  нм) притаманні дефектам структури. Найбільші пори відносяться до проміжків між іонообмінним полімером та зв'язуючим. Зменшення питомої поверхні, обумовленої мік-

Т а б л и ц я 1

Густина, пористість та питома поверхня мембран на одиницю маси (А,  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ) і об'єму (В,  $\text{м}^3\cdot\text{см}^{-3}$ )

Мембрана	Густина, $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$		Пористість		Питома поверхня			
	уявна	дійсна	мікропори	загальна	А		В	
					мікропори	загальна	мікропори	загальна
Вихідна МК-40	0.69	1.33	0.23	0.47	485	560	333	392
Композиційна	0.71	1.34	0.22	0.47	459	542	325	384
Вихідна МА-40	0.68	1.15	0.14	0.41	291	374	197	253
Композиційна	0.66	1.11	0.12	0.40	265	345	176	229

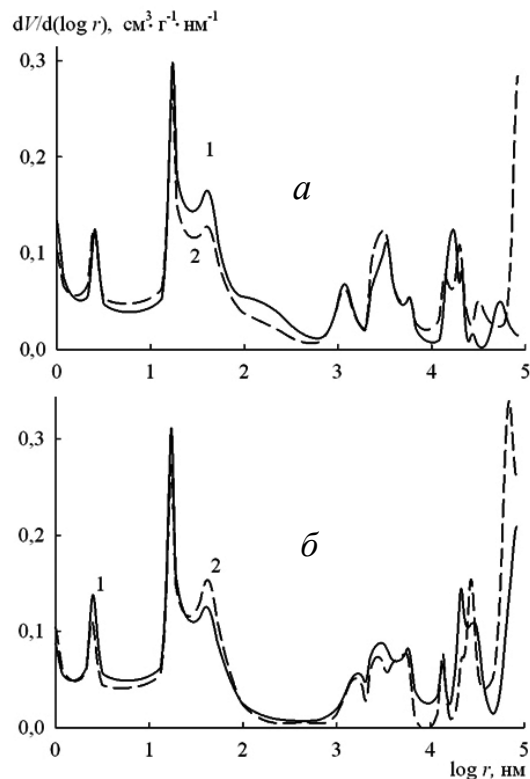


Рис. 2. Диференціальні порограми для вихідної (1) та модифікованої (2) катіоно- (а) та аніонообмінних (б) мембран.

ропорами, для модифікованих мембран у порівнянні з вихідними (6 та 9 % для катіоно- та аніонообмінної мембран) є вищим у порівнянні з вмістом неорганічної складової, що вказує на зміну набухання модифікованого полімеру.

У випадку МК-40 зменшення пористості через кластери і нетранспортні пори компенсується зростанням об'єму макропор мікронних розмірів. Модифікування МА-40 призводить до зменшення об'єму кластерів, каналів та дефектів структури. Однак об'єм пор при  $r=40$  нм, а також пористість, обумовлена міжгелевими проміжками, зростають.

На підставі наведених даних можна оцінити вплив неорганічної складової на пористу структуру композиційних мембран. Так, у МК-40 неорганічна складова міститься в усіх їх порах. Це посилює тенденцію вну-

трішньопорової рідини до розведення (збільшення об'єму деяких типів пор). Водночас ця тенденція пригнічується частковим екрануванням транспортних пор та міжгелевих проміжків наночастинками та агрегатами наночастинок ГФЦ. Таким чином, ці ефекти мають конкуруючий вплив. Заповнення водою міжгелевих проміжків викликане, передусім, осмосом. Зростання пористості за рахунок проміжків між зв'язуючим та іонообмінним полімером є результатом збільшення об'єму останнього при введенні неорганічної складової, що підтверджується зростанням об'єму зерен гранульованого іоніту [13]. У випадку модифікованої МА-40 вплив неорганічної складової на осмос не є суттєвим, оскільки ізоелектрична точка ГДЦ реалізується у нейтральному середовищі. Отже, об'єм транспортних пор зменшується завдяки екрануванню кластерів неорганічним іонітом. Цей ефект спостерігається і для дефектів структури. Однак локалізація ГДЦ у міжгелевих проміжках, де розташовані гідрофобні вуглеводневі ланцюги, покращує їх гідрофільність: об'єм пор з  $r=40$  нм є більшим для модифікованої мембрани у порівнянні з немодифікованою.

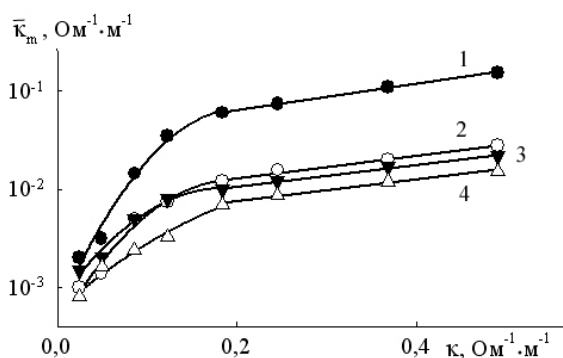


Рис. 3. Залежність електропровідності мембран від електропровідності рівноважного розчину. Мембрани вихідні — катіонообмінна (1) та аніонообмінна (2), модифіковані — катіонообмінна (3) та аніонообмінна (4).

Зміна пористої структури полімерної складової модифікованих мембран, безсумнівно, впливатиме на їх функціональні властивості. На рис. 3 представлена залежність питомої електричної провідності мембран ( $\bar{k}$ ) від електропровідності розчину ( $k$ ) у напівлогарифмічних координатах

Т а б л и ц я 2

Параметри, що характеризують пористу структуру та функціональні властивості мембран

Мембрана	$b_1$	$b_2$	$\bar{k} \cdot 10^4$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\alpha$	$\gamma$	$\bar{t}$	$T$
	Ом·м						
Вихідна МК-40	1.46	1.33	5.62	1.85	1.59	0.92	0.46
Композиційна	2.19	1.10	6.97	1.76	1.50	0.94	0.78
Вихідна МА-40	2.11	1.13	3.91	1.35	0.98	0.96	0.93
Композиційна	2.34	1.10	5.81	1.11	0.91	0.92	0.81

(за виключенням області, де внесок поверхневої провідності у загальну є найбільшим).

Величина  $\bar{k}$  включає перенос у кластерах та каналах, а саме, поверхневу провідність та перенос у внутрішньопоровому розчині, якщо дифузійні складові внутрішньопорових дифузійних подвійних електричних шарів (ПЕШ) не перекриті. Друга складова зменшується зі зменшенням концентрації зовнішнього розчину, а внесок поверхневої провідності збільшується. При підвищенні концентрації розчину вище  $1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$  електропровідність зростає внаслідок перекривання ПЕШ у кластерах та виключення цієї складової. Радіус кластерів може бути визначений за рівнянням [16]:

$$r = \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_0 R T}{2 F^2 C}}, \quad (1)$$

де  $\epsilon_0$  — діелектрична проникність вакууму;  $\epsilon$  — діелектрична константа (80 для води);  $R$  — універсальна газова константа;  $F$  — константа Фарадея;  $T$  — температура;  $C$  — концентрація зовнішнього розчину (в нашому випадку  $C=1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ).

Радіус кластерів оцінено в 10 нм, що знаходиться у хорошій відповідності з даними порометричних вимірювань (15 нм).

Екстраполяція кривої на вісь ординат дає величину, яка відповідає транспорту іонів у кластерах та каналах (табл. 2). Отримані величини  $\bar{k}$  є вищими для модифікованих мембран за рахунок участі протиіонів функціональних груп неорганічної складової у переносі. Лінійна область кривих  $\log \bar{k} - k$  відноситься до області концентрацій, де електропровідність мембран зумовлена необмінно сорбованим електролітом у нетранспортних порах. У цьому випадку можна записати:  $\log \bar{k} =$

$= b_1 b_2 k$ , де  $b_1$  та  $b_2$  — емпіричні коефіцієнти, які характеризують екранування розчину полімерною або органо-неорганічною матрицею. Параметр  $b_1$  відповідає логарифму електропровідності мембрани, якщо  $k \rightarrow 0$ , а товщина дифузійних складових ПЕШ у порах є постійною величиною. Коефіцієнт  $b_2$  — питомий опір зовнішнього розчину, при якому різниця  $\log \bar{k} - b_1$  дорівнює 1.

Іонний транспорт в іонообмінних матеріалах визначається співвідношенням об'ємів різних типів пор [12, 13]. Раніше ми запропонували параметр  $\alpha$ , який є співвідношенням об'ємів транспортних і нетранспортних пор [12]. Рух носіїв заряду у кластерно-каналній системі залежить також від вмісту зв'язаної та вільної води. Рухливість іонів у зв'язаній воді, товщина шару якої становить  $\approx 1.5$  нм, є достатньо низькою. Навпаки, рухливість у внутрішньопоровій незв'язаній воді є такою ж, як і у зовнішньому розчині [17]. Виходячи із цього, було запропоновано параметр  $\gamma$ , який є співвідношенням менших та більших транспортних пор [12]. Зазначені характеристики, отримані з інтегральних порогам, наведені у табл. 2. Параметри  $\alpha$  та  $\gamma$  відображають вплив пористості полімеру на електропровідність мембран при  $k \rightarrow 0$  та  $k > 0$  відповідно. Модифіковані мембрани демонструють зниження параметрів  $\alpha$  та  $\gamma$  у порівнянні з вихідними матеріалами. Це свідчить про екранування транспортних пор, особливо кластерів, та про ріст пористості, обумовленої нетранспортними порами. Водночас зменшення параметрів  $b_1$  та  $b_2$  свідчить про перенос іонів у порах, утворених наночастинами в агрегатах. Уповільнення іонного транспорту, вочевидь, обумовлене агрегатами, які локалізовані у порах радіусом 30 нм, тобто у міжгелевих проміжках. Зазвичай ГФЦ характеризується більш високою іонообмінною спроможністю в нейтральному середовищі у порівнянні з ГДЦ. Таким чином, більш значне зменшення величин  $b_1$  та  $b_2$  для катіонообмінної мембрани у порівнянні з аніонообмінною обумовлене більш високим вмістом маленьких агрегатів або більш компактною упаковкою наночастинок, які входять до їх складу. Підвищення величини  $\bar{k}$ , яка відповідає  $k \rightarrow 0$ , викликане наявністю наночастинок у транспортних порах.

Числа переносу протиіонів у мембранах ( $\bar{t}$ ) були визначені на підставі вимірювань мембран-

ного потенціалу ( $E_M$ ) згідно з [15]:

$$E_M = (2\bar{t} - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (2)$$

де  $z$  — заряд протиіона;  $a_1$  та  $a_2$  — активності менш та більш концентрованих розчинів.

Як видно з табл. 2, модифікування покращує зарядову селективність гетерогенної катіонообмінної мембрани, імовірно, внаслідок екранування нетранспортних пор неорганічною складовою. Також дещо зменшується проникність аніонообмінної мембрани щодо аніонів.

За даними вольт-амперних вимірювань з розчином NaCl були розраховані значення граничного струму, обумовлені дифузією і міграцією [18]:

$$i_{lim} = (1 - |z_{кат}| / |z_{ан}|) \cdot FkC, \quad (3)$$

де  $k$  — коефіцієнт масопереносу.

У випадку ламінарного потоку через призматичну комірку коефіцієнт масопереносу може бути визначений із рівняння [18]:

$$Sh = 1.62(d Re Sc / L)^{0.33}, \quad (4)$$

де  $d$  та  $L$  — відстань між мембраною і електродом (0.04 м) та висота відділення (0.04 м);  $Sh = kd/D$ ,  $Re = dw/v$ ,  $Sc = v/D$  — критерії Шервуда, Рейнольда та Шмідта (тут  $D$  — коефіцієнт дифузії іона у розчині;  $w$  — лінійна швидкість ( $1.87 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ );  $v$  — кінематична в'язкість ( $8.99 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ )). Таким чином,  $Sc = 691$  ( $\text{Na}^+$ ) та  $449$  ( $\text{Cl}^-$ ),  $Re = 832$ ,  $Sh = 129$  ( $\text{Na}^+$ ) та  $112$  ( $\text{Cl}^-$ ). Коефіцієнт масопереносу оцінено як  $4.19 \cdot 10^{-6}$  ( $\text{Na}^+$ ) та  $5.60 \cdot 10^{-6}$  ( $\text{Cl}^-$ )  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Нарешті, можна розрахувати ефективне число переносу іонів через мембрану:

$$\bar{T} = \frac{i_{lim}}{(1 + z_{кат}/z_{ан}) FkC}$$

(відповідає виходу за струмом при  $i = i_{тр}$ ). Величина  $\bar{T}$  для модифікованої катіонообмінної мембрани є вищою, ніж для немодифікованої. Це знаходиться у відповідності з результатами потенціометричних вимірювань. Інтенсифікація іонного переносу через мембрану може бути зумовлена екрануванням агрегатами ГФЦ міжгелевих проміжків. Такі агрегати, вочевидь, виконують функцію вторинної мембрани, яка розташована у порах полімерної матриці. Навпаки, ГДЦ погіршує зарядову селективність, оскільки пропускає як аніони, так і катіони. Зважаючи на те, що ізоелектрична точка для цього іоніту досягається в

нейтральній області, необхідно забезпечувати контакт із кислим розчином, принаймні однієї сторони мембрани.

Електродіаліз молочної сироватки здійснювали при  $i = 0.75i_{тр}$ . Потіки іонів через мембрану ( $\bar{N}$ ) розраховували згідно з формулою:

$$\bar{N} = \frac{1}{s} \frac{dn}{dt}, \quad (5)$$

де  $n$  — кількість іонів у концентраційних відділеннях за час  $\tau$ , що пройшли через мембрану площею  $S$ .

Величини  $\bar{T}$  для мембран визначали аналогічно виходу за струмом як  $zFN/i$  [18]. При використанні модифікованих мембран цей показник значно збільшується для іонів жорсткості та фосфорвмісних іонів, що вказує на її стійкість проти отруєння органічними речовинами. Для лужних металів швидкість переносу іонів  $K^+$  зростає у часі, а  $Na^+$  — навпаки, зменшується, вірогідно, через меншу рухливість іонів  $K^+$  у фазі мембрани, в її неорганічній складовій. Таким чином, перед досягненням високої швидкості транспорту іонів відбувається їх акумулювання у мембрані протягом певного індукційного періоду.

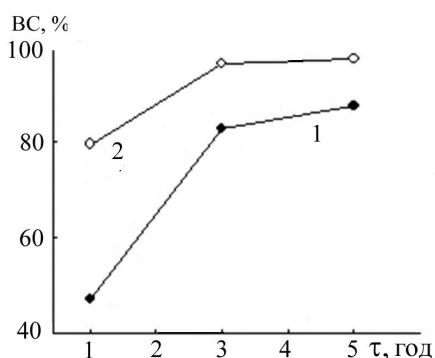


Рис. 4. Сумарний вихід за струмом (ВС) катіонів. Мембрани: вихідні (1), модифіковані (2).

Сумарний вихід за струмом катіонів збільшується до 96 % у випадку модифікованих мембран (рис. 4). Це обумовлено екрануванням нетранспортних пор агрегатами наночастинок, з одного боку, та зменшенням осадоутворення у порах мембран — з іншого.

**ВИСНОВКИ.** Модифікування катіонообмінних мембран неорганічною іонообмінною складовою приводить до утворення у полімерній матриці як наночастинок ГФЦ (у кластерах і кана-

лах), так і агрегатів наночастинок ГФЦ (у нетранспортних порах при осадженні з необмінно сорбованого електроліту). При модифікуванні аніонообмінної мембрани агрегати ГДЦ формуються, в основному, поза транспортними порами (у межгелевих проміжках та дефектах структури). У модифікованих мембран спостерігається екранування транспортних пор та зростання пористості, обумовленої нетранспортними порами. Екранування агрегатами ГФЦ міжгелевих проміжків веде до покращення зарядової селективності катіонообмінної мембрани. Такі агрегати виконують функцію вторинної мембрани у порах полімерної матриці. А наявність агрегатів ГДЦ в аніонообмінній матриці погіршує зарядову селективність, оскільки для цього неорганічного іоніту ізоелектрична точка досягається в нейтральній області і вторинна мембрана пропускає як аніони, так і катіони. Тому для забезпечення селективного переносу необхідно підтримувати контакт аніонообмінної мембрани з кислим розчином. Отримані органо-неорганічні мембрани можуть бути використані для знесолення молочної сироватки. Показано, що розділення може тривати безперервно та обумовлене стійкістю мембран до отруєння органікою. Агрегати неорганічної складової відіграють роль бар'єру від проникнення органічних домішок в об'єм мембран. Відсутність концентраційної поляризації за умов дограничного струму унеможливає утворення осаду всередині мембрани. За таких умов вихід за струмом іонів досягає 95—98 %.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезированы органо-неорганические ионообменные мембраны на основе полимерных гетерогенных матриц, которые содержат наночастицы гидрофосфата циркония и гидратированного диоксида циркония. Методами электронной сканирующей микроскопии, импедансной спектроскопии, эталонной контактной порометрии и потенциометрии установлена взаимосвязь между пористой структурой и функциональными свойствами этих материалов. Установлено, что наночастицы способствуют интенсификации переноса ионов через мембраны, а агрегаты служат барьером против проникновения в мембрану необменно сорбированного электролита и органики, отравляющей полимер. Такой барьер исключает концентрационную поляризацию в условиях допредельного тока и, соответственно, образование осадка в объеме мембран. Полученные материалы используются для электродиализа молочной сыворотки.

**SUMMARY.** The organic-inorganic ion exchange membranes based on polymer heterogeneous matrices containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate (or nanoparticles of hydrated zirconiumdioxide) were synthesized. Interconnection between porous structure and functional properties of these materials was studied by methods of electron scanning microscopy, impedance spectroscopy, reference contact porosimetry, and potentiometry. It was determined that the nanoparticles promote intensification of ion transport through the membrane and aggregates serve as a barrier for penetration of non-exchange sorbed electrolyte and organics which poison polymer, into the membranes. This barrier eliminates concentration polarization at prelimit current conditions and it, as a result, prevents sedimentation in the volume of membranes. Obtained materials were used for the electro dialysis of whey.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Baker R.W.* Membrane technology and applications. - Newark, California, USA: Wiley, 2012.
2. *Tanaka Y.* // Desalination. -2012. -**301**. -P. 10—25.
3. *Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M. et al.* // Separation and Purification Technology. -2013. -**48**. -P. 2140—2149.
4. *Пономарева Л.Н., Рождественская Л.М., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н.* // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 2. -С. 100—107.
5. *Vera E., Sandeaux J., Persin F. et al.* // J. Food Eng. -2009. -**90**, № 1. -P. 67—73.
6. *Diblikova L., Gurda L., Homolova K.* // Desalination and Water Treatment. -2010. -**14**, № 1—3. -P. 208—213.
7. *Lapisova K., Vlcek R., Klotzova J. et al.* // Czech J. Food Sci. -2006. -**24**, №. 6. -P. 261—267.
8. *Ruiz B., Sifat Ph., Huguet P. et al.* // J. Membr. Sci. -2007. -**287**, № 1. -P. 41—50.
9. *Chen J., Ruan H., Wu L., Gao C.* // Chem. Eng. J. -2011. -**168**, № 3. -P. 1272—1278.
10. *Li H., Ai M., Jiang F. et al.* // Solid State Ionics. -2011. -**190**, № 1. -P. 25—29.
11. *Alberti G., Casciola M., Capitani D. et al.* // Electrochim. Acta. -2007. -**52**, № 28. -P. 8125—8132.
12. *Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M. et al.* // Separ. Sci. Technol. -2012. -**48**, № 14. -P. 2140—2149.
13. *Пономарьова Л.М., Дзязько Ю.С., Вольфович Ю.М. та ін.* // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 10. -С. 76—79.
14. *Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect. -2001. -**187**. -P. 349—365.
15. *Sata T.* Ion exchange membranes. Preparation, characterization, modification and application. -Cambridge: RSC Publ., 2004.
16. *Robinson R.A., Stokes R.H.* Electrolyte solution. -New York: Dover, 2002.
17. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах -М.: Наука, 1996.
18. *Walsh F.* A First Course in Electrochemical Engineering. -London: Alresford Press, 1993.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 06.04.2015