



УКРАЇНА

(19) UA (11) 49399 (13) U

(51) МПК (2009)

B01D 63/08

B01J 19/10

C02F 1/46

G01N 27/40

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ КЕРАМІЧНИХ ФТОР-СЕЛЕКТИВНИХ МЕМБРАН

1

2

(21) u200912038

(22) 23.11.2009

(24) 26.04.2010

(46) 26.04.2010, Бюл.№ 8, 2010 р.

(72) РОЖДЕСТВЕНСЬКА ЛЮДМИЛА МИХАЙЛІВ-
НА, ДЗЯЗЬКО ЮЛІЯ СЕРГІЙВНА, БЕЛЯКОВ ВО-
ЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ, РУДЕНКО ОЛЕКСА-
НДРА СТАНІСЛАВІВНА(73) ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ
ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ(57) Спосіб отримання неорганічних композиційних
фтор-селективних мембран для електрохімічних

методів розділення та очищення розчинів агресивних речовин, який **відрізняється** тим, що інертні керамічні матриці набувають зарядової селективності після нанесення золь-гель методом селективного нанокompозита - гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту, що надають мембранам зарядової та специфічної селективності (числа переносу іонів $F^- = 0,95-0,97$) та дають можливість використання таких мембран в електрохімічних апаратах для знесолення водних розчинів.

Корисна модель відноситься до розробки способу отримання фтор-селективних керамічних композиційних мембран з іонопровідними властивостями і може бути використана для селективного розділення, вилучення та концентрування іонів фтору з технологічних розчинів різної хімічної природи.

Ефективність використання у промисловості мембранних технологій в значній мірі залежить від функціональних властивостей матеріалів, які в них використовуються [1]. Зокрема, актуальною є проблема створення аніонообмінних іонселективних мембран для електромембранних процесів розділення, які дозволяють здійснювати одночасне вилучення із розчинів іоногенних компонентів та їх концентрування.

Більшість відомих промислових аніонселективних мембран містять групи четвертинних амонієвих основ, наприклад $[-(CH_3)_3N^+]$ [2, 3]. Відомі аніонообмінні мембрани, які мають аніонну селективність і можуть бути використані для вилучення іонів фтору з водних розчинів методами Даннановського діалізу (Neosepta ANA, Neosepta AFN) [4], нанофільтрації (NF55, NF70, NF90) [5] та електродіалізу (Selemion AMP, SB-6407) [6].

Знані фтор-селективні мембрани є придатними лише для застосування у іонселективних елек-

тродах - індикаторних або вимірювальних з відносно високою специфічністю до окремого іону або типу іонів. [7]. До таких мембран належать мембрани фтор-селективного електроду, виготовлені з монокристалу трифториду лантану (або з слабо-розчинних фторидних солей), що є допованим Європієм для збільшення провідності мембрани. Такі електроди використовуються в основному для визначення активності фторид-іонів в інтервалі концентрації $10^{-1}-10^{-6}$ моль/л, а також для потенціометричного титрування.

Потенціометричний іонселективний електрод складається з внутрішнього електроду порівняння та внутрішнього розчину, які розміщені в пластиковій циліндричній основі і відділені від зовнішнього розчину іонселективною мембраною. Внутрішній розчин має фіксовану аналітичну концентрацію даного іону, а зовнішній - вимірювану. В випадку різних концентрацій по обидва боки мембрани - виникає різниця електричних потенціалів, яка пропорційна логарифму різниці концентрацій розчинів.

Найбільш близьким до корисної моделі є виготовлення керамічного фтор-селективного мембранного електроду на основі полікристалічних сумішей фторидів деяких металів (прототип) [8]. Фтор-селективні мембрани таких електродів виго-

(13) U

(11) 49399

(19) UA

товляли спіканням суміші фториду лантану, фториду європію та фториду кальцію при температурі більш ніж 1200°C протягом 3-15 годин в атмосфері потоку газу фтористого водню. Після чого з мембран виготовляли мембранні електроди, поверхню полірували діамантовою пастою, промивали з використанням ультразвукового очищувача. Такий електрод при вимірюванні містив внутрішній (хлор-срібний) електрод порівняння, розміщений у внутрішньому розчині порівняння (0,001M фторид калію та 3M хлорид калію). Нахил кривої мембранного потенціалу для такого керамічного електроду, що відповідає селективності електроду та рівнянню Нернста, складав 56mV при концентрації 10^{-5} - 10^{-6} моль/л та 59mV при концентрації 10^{-1} - 10^{-5} моль/л [8]. Ці показники, а також швидкість відгуку та встановлення рівноваги потенціалів були набагато кращі ніж для монокристалічного фтор-селективного електроду. Вплив сторонніх аніонів (наприклад, хлору) був незначним. Як було знайдено, іони заліза (III) та алюмінію (III) заважали точному виміру фтор-іонів, внаслідок того, що утворювали з ними комплекси. Аналогічним впливом характеризується наявність великої кількості іонів водню (при pH нижче 5) та гідроксил-іонів. Слід зазначити, що мембрани, які склалися лише з фториду лантану показували нестабільні потенціали щодо фтор-іонів внаслідок їх високого опору. Як було показано, додавання фториду європію надає керамічному лантафторидному електроду зарядову селективність щодо фтор-іонів та відповідний Нернстовський нахил. Так, найкращими є мембрани з вмістом фториду європію 0,1-0,5мол.%, однак збільшення вмісту цієї солі більше 1мол.% призводить до того, що мембрани стають крихкими та менш чутливими. Як зазначено, основним призначенням даного електроду може бути лише аналітичне вимірювання вмісту фтор-іонів в водних розчинах [8].

Останні розробки нових фтор-селективних мембранних електродів показали, що сполуки Zr (IV) можуть бути застосовані для доування полімерної PVC-плівки, що містить ліпофільні аніонні добавки, з метою приготування іон-селективного електроду [9]. Такий електрод проявляє високу потенціометричну селективність щодо іонів фтору в ряду $F > ClO_4 > SCN^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$ і може бути використаний як електрохімічний сенсор при pH 4.5-6.0, але є нестабільним у часі.

В основу даної корисної моделі покладено завдання отримання іонопровідної композиційної керамічної мембрани, що селективна до іонів фтору і придатна для застосування в електромембранних процесах видалення та концентрування цих іонів з технологічних розчинів. Подібні мембранні матеріали на основі неорганічної матриці мають високу хімічну і термічну та радіаційну стабільність та, на відміну від органічних, не акумулюють неіонізовані органічні сполуки та бактерії.

Композиційні мембрани являють собою матеріали, виготовлені з двох шарів: тонкого (активного) і підтримуючого (підложки) з високою пористістю. Важливою перевагою композиційних мембран є можливість досягнення максимальної ефективності процесу з їх участю при мінімальній товщині

як активного шару, так і мембрани в цілому [3]. Основним способом синтезу таких мембран є нанесення активного шару на керамічну підложку. Тим не менше, відомі композиційні мембрани з іонообмінними властивостями, в яких неорганічна складова використовується в якості не тільки підложки, але і активного шару [10]. Поширеним способом нанесення активного шару на підложку є золь-гель метод [3], що включає приготування золю активного компоненту, нанесення його на поверхню підложки, гелеутворення і термообробка. Переважна більшість таких неорганічних мембран в основному застосовуються у баромембранних процесах, а також газо- і паророзділенні. Відомості про застосування подібних мембран у електро-мембранних процесах практично відсутні, хоча такі процеси є досить ефективними для вилучення із розчинів токсичних іоногенних компонентів, таких, наприклад, як Cr (VI) [10].

Запропонований спосіб відрізняється тим, що інертна пориста неорганічна матриця набуває зарядової та специфічної селективності завдяки введенню в її основу гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) та високоселективного компоненту - оксинітрату вісмуту (ОНВ) [11] і тому може бути використана як селективна мембрана для електро-мембранних процесів розділення.

Даний спосіб має такі переваги щодо прототипу: мембрани набувають зарядової селективності завдяки введенню гідратованого діоксиду цирконію, а специфічну селективність забезпечує введення високоселективного компоненту - оксинітрату вісмуту. Це змінює пористу структуру керамічних матеріалів, підвищує потенціометричні числа переносу та дає можливість використання таких мембран для прямого вилучення іонів фтору з розчинів.

Приклади, що ілюструють корисну модель

Селективні неорганічні мембрани були отримані на базі промислових керамічних матеріалів, що являють собою інертні керамічні матриці (розробка INMA LTD, Україна). Склад матриці відповідає Al_2O_3 (30мас.%) і ZrO_2 (30мас.%), пористість складала 40%, ефективний діаметр пор - 190nm, а площа поверхні - $5m^2 m^{-1}$. Мембрани були виготовлені у формі трубок із зовнішнім діаметром 12mm, та товщиною стінок 1mm. Подібні керамічні мембрани не мали зарядової селективності і в основному використовувались як керамічні фільтри для баромембранних процесів при тонкому очищенні рідких та газових субстратів.

Модифікування поверхні шляхом нанесення активного шару за допомогою золь-гель методу сприяло зміні розміру порових каналів та надавало мембранам заряд-селективні характеристики. У цьому випадку золь являв собою стійку суспензію колоїдних частинок, яку отримували з розчинів полімеризуючих прекурсорів (солей багатовалентних металів), а гель - агломерат цих частинок. Легкогідролізуючі сполуки золю солей багатовалентних металів формували макромолекулярні структури внаслідок реакції поліконденсації. Гелеутворення відбувалося безпосередньо в процесі термообробки. Шляхом регулювання умов гелеутворення, розмірів колоїдних частинок золю та

термообробки можна було цілеспрямовано формувати шар із заданим розміром пор.

Синтез мембран включав приготування золю ГДЦ та приготування у золі суспензії гідратованого оксинітрату вісмуту, при цьому масу ОНВ та об'єм золю підбирали таким чином, щоб масове співвідношення ОНВ до ГДЦ становило 0.5:1. Золь для синтезу композиційних мембран ГДЦ отримували з 1М розчину $ZrOCl_2$ шляхом поступового додавання 1М розчину аміаку при інтенсивному перемішуванні. Співвідношення вихідних об'ємів розчинів складало 1:1, температуру реакційної суміші підтримували на рівні 330K. Золь кип'ятили 48год. та витримували 48 діб при 298K. Отриману суспензію ГДЦ та ОНВ активували ультразвуком протягом 15хв. за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т, при цьому мембрани знаходилися в контакті із суспензією. Після активації мембрани витримували у суспензії 2год., обробляли 1М розчином NH_4OH та сушили при 420K.

Електростатичну селективність мембран, модифікованих наноккомпозитом 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. Вимірювання проводили у розчинах HCl та HF (Фіг.1, 2). Концентрація зовнішнього розчину становила 10 моль/м^3 , а внутрішнього - $20-100 \text{ моль/м}^3$.

На Фіг.1 наведено залежності мембранного потенціалу від $\ln(C_1/C_2)$, отримані у розчинах HCl та HF на Фіг.2. Кількість циклів введення наноккомпозиту ГДЦ-ОНВ: 1 (1), 2 (2), 3 (3), мембрана, ідеально селективна до аніонів (4).

На підставі отриманих результатів за формулою (1) були розраховані потенціометричні числа переносу іонів (i), що наведені в табл.1, 2.

$$\frac{d \left(E_m - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl1}}{a_{Cl2}} \right)}{d \ln a_{Cl2}} = z_+ - z_- \frac{RT}{F} \left(-t_{ClM} \right) \quad (1)$$

де E_m - мембранний потенціал, R - універсальна газова константа, T - температура, F - константа Фарадея, a_1 та a_2 - відповідно активності потенціалвизначальних іонів у менш та більш концентрованому розчині, z - заряд потенціалвизначальних іонів, індекси "+" та "-" відносяться відповідно до катіонів та аніонів, t - потенціометричне число переносу іонів.

Таблиця 1

Числа переносу іонів Cl^- мембран, модифікованих наноккомпозитом ГДЦ-ОНВ

$C_{(HCl)}$ моль/м ³	Кількість шарів наноккомпозиту ГДЦ-ОНВ		
	1	2	3
15	0,80	0,92	0,97
25	0,71	0,59	0,65
30	0,68	0,49	0,51
35	0,65	0,41	0,39
42	0,63	0,30	0,25
55	0,59	0,20	0,20

Таблиця 2

Числа переносу іонів F^- мембран, модифікованих наноккомпозитом ГДЦ-ОНВ

$C_{(HF)}$ моль м ⁻³	Кількість шарів наноккомпозиту ГДЦ-ОНВ		
	1	2	3
25	0,62	0,95	0,97
30	0,56	0,94	0,96
35	0,51	0,82	0,80
42	0,45	0,68	0,62
55	0,38	0,49	0,37

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.

Список літератури:

1. Тапака Yo. Ion-Exchange Membranes. Fundamentals and Applications. - Amsterdam Elsevier, 2007. - 546p.

2. Березина Н.П. Синтетические ионообменные мембраны // Соросовский образовательный журнал. - 2000. - Т.6, №9. - С.37-42.

3. Брик М.Т. Энциклопедия мембран. В 2т. / К.: Київ-Могилянська академія, 2005. - Т.1. - 658с.

4. Durmaz F., Kara H., Cengelloglu Y., Ersoz M. Fluoride removal by donnan dialysis with anion exchange membranes // Desalination. - 2005 - V.177, №1-3. - P.51-57.

5. Pontiea M., Diawarab C.K, Rumeauc M. Streaming effect of single electrolyte mass transfer in nanofiltration: potential application for the selective defluorination of brackish drinking waters // Desalination. - 2003. - V.151, №3. - P.267-274.

6. Wisniewski J., Rozanska A., Winnicki T. Desalination and the Environment Removal of troublesome anions from water by means of Donnan dialysis // Desalination. - 2005. - V.182, №1-3. - P.339-346.

7. Лакшминараянаiah Н. Мембранные электроды. - Л.: Химия, 1979. - 360с.

8. Hiroshi Hirata, Masatake Ayuzana Lanthanum fluoride ceramic membranes as selective electrode for fluoride ion // Chemistry Letters. - 1974. - P.1451-1452.

9. Gorski L., Samiewska A., Parzuchowski P., Meverhoff M. E., Malinowska E. Zirconium (IV)-

salophens as fluoride-selective ionophores in polymeric membrane electrodes // Analytica Chim.Acta. - 2005. - V.551. - P.37-44.

10. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Kabay N. et al. Electrodeionization of Cr (VI)-containing solution. Part II. Chromium transport through inorganic ion-exchanger and composite ceramic membrane // Chem.Eng.Comm. - 2009. - Vol.196, N.1-2. - P.22-38.

11. Nalan Kabay, Hiroshi Kodama Ion exchange properties of $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ towards fluoride ions // Solvent Extraction and Ion Exchange. - 2000. - V.18, N3. - P.583-603.

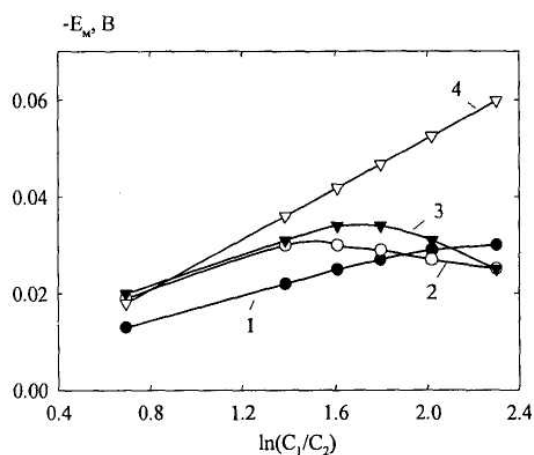


Fig.1

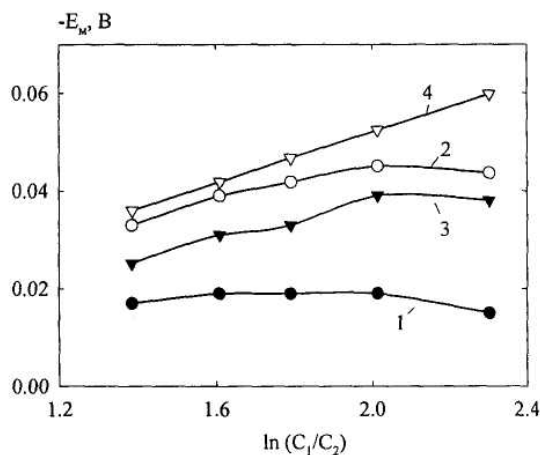


Fig.2