

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**  
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА КІБЕРНЕТИКИ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

"На правах рукопису"

УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_  
(підпис) (ініціали,  
прізвище)

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2016 р.

**МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ**

зі спеціальності 8.05020202 - Комп'ютерно-інтегровані технологічні процеси і виробництва

(код та назва спеціальності)

на тему: МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ НА ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНОМУ ІОНІТІ

Студент групи ХА-41м \_\_\_\_\_  
Костянтин Сергійович \_\_\_\_\_  
(шифр групи) (прізвище, ім'я, по батькові)

Супруненко \_\_\_\_\_  
(підпис)

Науковий керівник \_\_\_\_\_ к.х.н., доцент Квітка О.О.  
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент \_\_\_\_\_  
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Науковий консультант д.х.н., Дзязько Ю.С.  
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент

Київ – 2016

## ЗАВДАННЯ

### на магістерську дисертацію

студенту Супруненко Костянтину Сергійовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. **Тема дисертації** Моделювання процесу очищення води на органо-неорганічному іоніті

затверджена наказом по університету від "08" квітня 2016р. №1314

2. **Термін здачі** студентом оформленої дисертації "16" червня 2016 р.

3. **Об'єкт дослідження** комп'ютерне моделювання процесу іонного обміну

4. **Предмет дослідження** математичне моделювання процесу іонного обміну для органо-неорганічного та полімерного іоніту

5. **Перелік питань, які мають бути розроблені**

Дослідити процес синтезу модифікованої інообмінної смоли із застосуванням комп'ютерних технологій;

Дослідити закономірності та особливості процесів, які протікають під час проведення іонообміну;

Розробити регресійну модель процесу іонного обміну;

За отриманою моделлю провести оптимізацію задля визначення параметрів, які дозволяють отримати максимальне значення ємності до проскоку;

6. **Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу** електронна презентація доповіді

7. **Орієнтовний перелік публікацій** дві тези доповідей на міжнародних конференціях та одна стаття

8. **Консультанти розділів дисертації**

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. **Дата видачі завдання "03" вересня 2014 р.**

## Календарний план

з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
	Розробка календарного плану	22.09.14	
	Робота з літературними джерелами	12.02.15	
	Аналіз сфери та об'єкту дослідження	27.06.15	
	Консультації з представниками інституту загальної та неорганічної хімії	18.10.15	
	Проведення експериментів	27.10.15	
	Розробка програмного продукту	22.02.16	
	Оформлення магістерської дисертації	01.06.16	
	Підготовка доповіді та презентації	10.06.16	
	Попередній захист	16.06.16	

Студент

\_\_\_\_\_

(підпис)

Супруненко К.С.

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

\_\_\_\_\_

(підпис)

Квітка О.О.

(ініціали, прізвище)

## РЕФЕРАТ

магістерської дисертаційної роботи на тему «**Моделювання процесу очищення води на органо-неорганічному іоніті**»

Пояснювальна записка містить: 83 с., 33 рис., 19 табл., 2 дод., 40 джерел.

Актуальність теми. Насичення природного середовища токсичними важкими металами стає все більшою небезпекою для нормальної життєдіяльності і здоров'я людства. Тому проблема розробки ефективних способів очищення води від небажаних домішок залишається вельми актуальною.

Метою дисертаційної роботи є оптимізація синтезу органо-неорганічного іоніту та отримання регресійної моделі іонного обміну для оптимізації цього процесу.

Об'єкт дослідження – комп'ютерне моделювання процесу іонного обміну.

Предмет дослідження – математичне моделювання процесу іонного обміну для органо-неорганічного та полімерного іоніту.

Методи дослідження – математичне та комп'ютерне моделювання, методи планування експерименту.

Наукова новизна результатів. Дослідження процесів іонного обміну потребує значних затрат часу та матеріальних ресурсів. Складені математичні моделі для полімерного та органо-неорганічного іоніту дозволяють встановити закономірності протікання іонообмінних процесів ще до початку проведення експериментів. Це дозволяє значно здешевлювати та прискорювати процес виявлення ефективніших іонітів з-поміж інших.

**ІОНООБМІННІ ПРОЦЕСИ, ІОНІТИ, МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ, ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ, ОПТИМІЗАЦІЯ.**

## РЕФЕРАТ

магистерской диссертационной работы на тему **«Моделирование процесса очистки воды на органо-неорганическом ионите»**

Пояснительная записка содержит: 83 с., 33 рис., 19 табл., 2 доп., 40 источников.

Актуальность темы. Насыщение среды токсичными тяжелыми металлами становится все большей опасностью для нормальной жизнедеятельности и здоровья человечества. Поэтому проблема разработки эффективных способов очистки воды от нежелательных примесей остается весьма актуальной.

Целью диссертационной работы является оптимизация синтеза органо-неорганического ионита и получение регрессионной модели ионного обмена для оптимизации этого процесса.

Объект исследования - компьютерное моделирование процесса ионного обмена.

Предмет исследования - математическое моделирование процесса ионного обмена для органо-неорганического и полимерного ионита.

Методы исследования - математическое и компьютерное моделирование, методы планирования эксперимента.

Научная новизна. Исследование процессов ионного обмена требует значительных затрат времени и материальных ресурсов. Составленные математические модели для полимерного и органо-неорганического ионита позволяют установить закономерности протекания ионообменных процессов еще до начала проведения экспериментов. Это позволяет значительно удешевлять и ускорять процесс выявления эффективных ионитов среди других.

**ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ИОНИТЫ, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА, ОПТИМИЗАЦИЯ.**

## SUMMARY

Master's thesis on «**Modeling of water treatment process with organic-inorganic ion-exchange resin**»

This work contains: 83 p., 33 fig., 19 tab., 2 supplements, 40 sources.

Background. The saturation of the environment with harmful substances including toxic heavy metals is increasingly perceived threat to normal life and health of mankind. Therefore, the problem of developing effective methods of water purification from undesirable impurities still very relevant.

The aim of the thesis is to optimize the synthesis of organic-inorganic resin and to obtain regression model to optimize the ion exchange process.

Object of study - computer simulation of the ion exchange process.

Research object - mathematical modeling of the ion exchange process for organic-inorganic and polymer resin.

Research methods – mathematical and computer modeling, methods of planning the experiment..

Scientific novelty of the results. Investigation of ion exchange requires considerable effort and material resources. A mathematical model for polymer and organic-inorganic resin can establish regularities of ion exchange processes prior to the experiments. This can significantly lower the cost and accelerate the process of identifying the most effective resins among others.

ION EXCHANGE PROCESSES, RESINS, MATHEMATICAL MODEL, PLANNING OF EXPERIMENT, OPTIMIZATION.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	9
ВСТУП.....	10
1 МОДЕЛЮВАННЯ ІОННОГО ОБМІНУ .....	12
1.1 Іонний обмін. Іонообмінні смоли.....	12
1.2 Мінеральні іоніти та їх структура .....	21
1.3 Синтез іонообмінних матеріалів.....	24
1.4 Висновки за розділом.....	30
1.5 Постановка задачі дослідження.....	31
2 ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ .....	32
2.1 Обґрунтування мети та задач дослідження .....	32
2.2 Реактиви та матеріали.....	33
2.3 Методика синтезу органо-неорганічних нанокompозитів .....	33
2.4 Методика фрактального аналізу .....	35
2.4.1 Програма Gwyddion .....	36
2.4.2 Визначення фрактальної розмірності інкорпорованих частинок.....	37
2.5 Методика експерименту .....	37
2.5 Висновки за розділом.....	38
3 АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	40
3.1 Результати синтезу.....	40
3.2 Результати фрактального аналізу .....	40
3.3 Результат експериментальної перевірки отриманих іонітів.....	42
3.4 Висновки за розділом.....	44
4 РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ .....	45
4.1 Розрахунок іонного обміну .....	45
4.2 Отримання регресійної моделі.....	46
4.3 Програмний модуль .....	48
4.4 Розрахунок регресійних моделей .....	49

4.4.1 Отримання моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від хрому.....	49
4.4.2 Отримання моделі для полімерного іоніту при очищенні води від хрому ....	50
4.4.3 Отримання моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від міді .....	50
4.4.4 Отримання моделі для полімерного іоніту при очищенні води від міді .....	51
4.5 Перевірка отриманих моделей.....	52
4.5.1 Перевірка моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від хрому.....	52
4.5.2 Перевірка моделі для полімерного іоніту при очищенні води від хрому .....	53
4.5.3 Перевірка моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від міді .....	54
4.4.4 Перевірка моделі для полімерного іоніту при очищенні води від міді .....	55
4.6 Оптимізація за отриманими моделями .....	56
4.6.1 Модель органо-неорганічного іоніту при очищенні води від хрому.....	56
4.6.2 Модель полімерного іоніту при очищенні води від хрому.....	57
4.6.3 Модель органо-неорганічного іоніту при очищенні води від міді .....	58
4.6.4 Модель полімерного іоніту при очищенні води від міді .....	59
4.7 Висновки за розділом.....	60
ВИСНОВКИ.....	61
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ .....	62
ДОДАТКИ.....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
Додаток А.....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
Додаток Б.....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГФЦ – гідрофосфат цирконію

ФЦ – фосфат цирконію

ЕДІ – електродоіонізація

хч – хімічно чистий

чда – чистий для аналізу

## ВСТУП

Починаючи з 1970-х років в усьому світі все більшу актуальність та пріоритетність набувають наукові та технологічні дослідження, спрямовані на захист та охорону довкілля. Це викликано усвідомленням незворотності негативного антропогенного впливу на оточуюче середовище, що може призвести до реальної загрози самому існуванню людства. В зв'язку з цим, утвердилася переконлива думка, що природоохоронні заходи повинні бути пріоритетними і міждисциплінарними.

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.

Інтенсивне зростання промислового виробництва й енергетики, освоєння природних ресурсів і розвиток сільського господарства в районах з обмеженими джерелами прісної води, ріст народонаселення створюють в усьому світі дефіцит прісної води. Поряд з цим, розвиток деяких галузей промисловості, зокрема, таких як оптична, фармацевтична, хімічна обумовлює зростання необхідності у воді з високим ступенем очищення. У той же час збільшуються обсяги стічних вод, які, у свою чергу, впливають на навколишнє середовище і стан водних басейнів. Таким чином, проблема розробки ефективних способів очищення води від небажаних домішок залишається вельми актуальною.

До 1950 року очищення води здійснювалось за допомогою дистиляції; та на жаль цей метод пов'язаний з використанням громіздкого устаткування і великих енергетичних затрат. З 1950 року глибоке очищення води здійснювалось, в основному, з використанням іонного обміну. Зараз іонний обмін успішно доповнює процеси коагуляції, баромембранної фільтрації, зокрема зворотного осмосу тощо. Іонний обмін використовується для вирішення багатьох наукових і

практичних задач: для концентрування іонів з метою їх подальшого аналітичного визначення, вилучення токсичних та цінних компонентів із рідких промислових відходів, отримання пом'якшеної і питної води тощо. Застосування іонного обміну у промисловості потребує кількісної оцінки перебігу процесів.

Для розрахунку процесів в іонообмінних колонках зазвичай застосовують громіздкі моделі, які передбачають використання таких параметрів як коефіцієнти дифузії іонів в розчині й іоніті, обмінна ємність останнього, коефіцієнти селективності, розмір гранул іоніту і висота його шару, швидкість розчину. Найбільше утруднення викликає визначення коефіцієнту дифузії в іоніті іонів, які обмінюються, оскільки цей параметр змінюється зі збільшенням ступеня заміщення і дуже залежить від присутніх в розчині інших іонів, які поглинаються іонітом як за обмінним, так і за необмінним механізми. При визначенні коефіцієнту селективності також виникають труднощі, якщо в розчині присутні кілька видів іонів одного знака заряду, а також при неповній дисоціації функціональних груп. У зв'язку з цим актуальним є створення формалізованої моделі процесу в динамічному режимі, яка дозволяє мінімізувати кількість параметрів, виключивши коефіцієнти дифузії та селективності.

# 1 МОДЕЛЮВАННЯ ІОННОГО ОБМІНУ

## 1.1 Іонний обмін. Іонообмінні смоли

Ще Аристотель помітив, що морська вода втрачає частину солей, що є в її складі, проходячи через шар гірських порід, або піску. Згодом у науковій літературі з'являється опис подібних явищ. Лише у 1850 році Томпсон та Уей помітили подібні обмінні процеси в ґрунті. Невдовзі Лемберг та Вігнер ідентифікували речовини, що мають такі властивості. Ними виявились: глина, пісок, цеоліти. Незабаром ці природні матеріали стали використовувати для очищення води. Потім була почата робота по синтезу штучного іоніту, а першими, хто отримав іонообмінну смолу, були Гармс і Рюмплер у 1903 році.

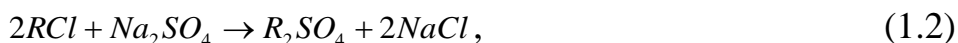
Іоніти – це тверді речовини, які здатні поглинати з розчину електроліту катіони чи аніони в обмін на еквівалентну кількість інших іонів з тим же знаком. Існують такі види іонітів: катіоніти та аніоніти.

Прикладом катіонного обміну є пом'якшення води за допомогою іонітів [1], коли розчин, що містить  $\text{CaCl}_2$ , пропускають через шар твердого іоніту  $\text{Na}\overline{\text{R}}$ , який поглинає з розчину іони  $\text{Ca}^{2+}$  в обмін на  $\text{Na}^+$ :



де  $R$  – функціональна група – специфічна група атомів всередині молекул, яка відповідає за властивості цих молекул в хімічних реакціях. Поділяються на такі групи: вуглеводнева (алкіл, алкеніл, алкініл, феніл, бензил), галогенова (галоген, хлор, фтор, бром, йод), кисневмісна (гідроксил, карбоніл, альдегід, галоформіл, ангідрид, карбоксилат, карбоксил, складний ефір, гідроперокс, перокс, хеміацеталь, хемікетал, ацеталь, кеталь, ортоестер, ортокарбонат естер).

Прикладом аніонного обміну є видалення із розчинів сульфат-аніонів [1]:



До аніонообмінних груп відносяться первинні ( $\text{NH}_2\text{-CH}_3$ ), вторинні ( $\text{NH-(CH}_3)_2$ ), третинні ( $\text{N-(CH}_3)_3$ ) та четвертинні аміногрупи. Аміногрупа – одновалентна функціональна група  $\text{-NH}_2$ , залишок аміаку. Сполуки,

що містять групу, називаються амінами, що у свою чергу поділяються на амінокислоти, аміноспирти та інші. Сполуки, що містять групу  $-NH_2$ , мають, як правило, основний характер, обумовлений наявністю неподіленої електронної пари на атомі азоту. У реакціях електрофільного заміщення в ароматичних сполуках аміногрупа є орієтантом першого роду [1], тобто активізує орто- і пара-положення в бензольному кільці.

Відомі також амфотерні іоніти, які, в залежності від рН розчину, здатні обмінювати як катіони, так і аніони. Серед таких іонітів найвідомішими є неорганічні – гідратовані оксиди багатовалентних металів (цинк, алюміній).

Можна помітити деяку схожість між іонним обміном та адсорбцією, оскільки при адсорбції тверде тіло поглинає розчинену речовину [1, 2]. А відмінності проявляються у тому, що відбувається стехіометричне заміщення: в обмін на кожен еквівалент одного іона, який було поглинуто з розчину, іоніт віддає назад у розчин еквівалент іншого іона з однойменним зарядом. При адсорбції цього не спостерігається. Різниця у цих процесах здається очевидною, проте на практиці важко провести між названими процесами чітку межу. Так, обмін  $Ni(II)$  на неорганічному іоніті – гідрофосфаті цирконію – ускладнений гідролізом іонів у фазі іоніту (утворення  $NiOH^+$ ). Внаслідок цього відбувається надеквівалентна сорбція.

Здатність до іонного обміну визначається особливостями будови речовини. Іоніт складається з каркасу, що несе в собі позитивний або негативний заряд, та рухливих протиіонів, заряд яких компенсує заряд каркасу. Для зручності іоніт можна порівняти з губкою, в порах якої циркулюють протиіоніти. Якщо таку «губку» занурити в розчин електроліту, то протиіоніти перейдуть в розчин, але при цьому збережеться електронейтральність. Цим прикладом можна пояснити більшість явищ, що відбуваються під час іонного обміну [1].

Структурні утворення в набряклих іонітах можна розділити на 2 типи: гелеві ділянки та міжгелеві проміжки (рис. 1.1), де розташовані гідрофобні вуглеводневі ланцюги.

### Рисунок 1.1 – Будова зерна іонообмінної соли:

1 – гелева фаза, 2 – простори між гелевою фазою: мікро-, мезо- та макропори

Згідно з первісними уявленнями, гелеві ділянки розглядалися як розчин води у полімері, а їх пористість не розглядалася [2]. У другій половині минулого сторіччя точка зору кардинально змінилася: при застосуванні експериментальних методів, наведених вище, а також теоретичного аналізу, було знайдено, що гелеві ділянки являють собою дві окремі фази: полімеру та розчинника. Гелеві ділянки утворені саме кластерами: при контакті з водою, внаслідок гідратації функціональних груп, їх розмір збільшується, в об'єм кластера можуть потрапляти й гідрофільні ділянки полімерних ланцюгів. Поперечний діаметр кластерів становить 10-20нм.

Гелеві ділянки пронизані системою мезо- та мікропор, утвореною близько розташованими фіксованими та рухливими іонами, функціональними групами. Міжгелеві проміжки відносяться до мезопор радіусом від 10 нм, а дефекти структури – до макропор (100 – 500 нм).

За кластерно-канальною моделлю Гірке, нанорозмірні кластери, де локалізовані функціональні групи, мають сферичну форму, кластери поєднані між собою каналами, розмір яких становить 2-4 нм та менше (рис. 1.2).

### Рисунок 1.2 – Кластери та канали гідрофобної матриці

Кластери і канали формують систему транспортних пор, де відбувається перенос іонів. У порах, які не містять функціональні групи, акумулюється необмінно сорбований електроліт, але внесок проти- та ко-іонів, сорбованих таким чином, у електропровідність є досить незначним [2].

У даний час можна вважати з'ясованим важливе питання про те, яка стадія визначає швидкість іонного обміну. Наші сучасні уявлення будуються насамперед на дослідженнях Бойда, який одним з перших провів ґрунтовний аналіз кінетики

іонного обміну і успішно застосував нернстовську концепцію дифузійного шару до процесів іонного обміну.

У всіх випадках, що представляють практичний інтерес, розчин або перемішується, або безперервно оновлюється. Завдяки цьому різниця концентрацій всередині розчину постійно вирівнюється.

Розглянемо наступні стадії, які можуть визначати швидкість процесу [1]:

- взаємодифузія іонів А і В всередині зерна іоніту («гелева кінетика»);
- взаємодифузія іонів А і В у дифузійному нернстовському шарі, прилеглому до зерна, тобто взаємодифузія в так званій «плівці», яка не руйнується при перемішуванні або протіканні розчину («плівкова кінетика»).

На практиці можуть зустрічатися кожен із зазначених випадків, а також проміжний випадок, при якому на швидкість процесу впливають і та, й інша стадії.

Якщо

$$\frac{\bar{X}\bar{D}\delta}{CDr_0}(5 + 2T_B^A) \ll 1 \quad (1.3)$$

то швидкість процесу визначається гелевою кінетикою, а якщо

$$\frac{\bar{X}\bar{D}\delta}{CDr_0}(5 + 2T_B^A) \gg 1 \quad (1.4)$$

то швидкість процесу визначається плівковою кінетикою, де  $\delta$  – товщина плівки,  $\bar{D}$  – коефіцієнт дифузії,  $r_0$ ,  $X$  і  $C$  (виражені в еквівалентах) – відомі величини,  $T_B^A$  – коефіцієнт розділення противоіонів.

При обміні іонів сорту А на іони сорту В взаємодифузійний потік буде визначатися не тільки градієнтами концентрації і коефіцієнтами дифузії іонів, але також цілим рядом інших факторів, точне врахування яких важке, а при сучасному стані теорії неможливий [1]. Внаслідок відмінності в рухливості противоіонів виникає електричне поле, змінюються ступінь набухання і коефіцієнт поділу. Крім того, є градієнти коефіцієнтів активності, що змінюються залежно від часу і відстані. Все це відсутнє при ізотопному обміні, оскільки в

цьому випадку іони А і В є ізотопами одного і того ж сорту іонів і система, незважаючи на розподіл ізотопів, знаходиться в рівновазі. Тому ми розглянемо насамперед ізотопний обмін, для якого є добре обґрунтована кількісна теорія, а потім, наскільки можливо, спробуємо узагальнити її результати для випадку звичайного обміну різних іонів [3].

Для системи з кульової симетрією і для випадку постійних коефіцієнтів дифузії можна вивести наступне рівняння:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), \quad (1.5)$$

де  $C_i$  – концентрація іонів в іоніті,  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $r$  – розмір зерна.

Для гелевої кінетики частка перетворення  $U$  залежить від безрозмірного параметру  $\frac{\bar{D}t}{r_0^2}$  і визначається:

$$U \approx \sqrt{1 - e^{-\frac{\bar{D}t \pi^2}{r_0^2}}} \quad (1.6)$$

Для плівкової кінетики ця величина буде розраховуватися так:

$$U = 1 - e^{-\frac{3DtC}{r_0^2 \delta C}} \quad (1.7)$$

де  $U \equiv \frac{\text{Перетворення, досягнуте до часу } t}{\text{Перетворення при встановленій рівновазі}}$ .

Залежність коефіцієнта взаємодифузії в іоніті від відносного вмісту іона В при обміні іонів однакового заряду (ліворуч) і при обміні однозарядного іона на двозарядний (праворуч) показані на рис. 1.3.

Рисунок 1.3 – Залежність коефіцієнта взаємодифузії від відносного вмісту іона В

Якщо дифузія в гранулі іоніту визначається тільки градієнтом концентрації поглинаємих іонів, то швидкість іонного обміну може бути описана рівнянням :

$$Bt = 2\pi - \frac{1}{3} \frac{\pi^2 C'_{Ni,u}}{C_{Ni,u}} - 2\pi \left( 1 - \frac{\pi C'_{Ni,u}}{3 C_{Ni,u}} \right)^{0.5}, \quad (1.7)$$



де  $B$  – кінетичний параметр, зв'язаний з коефіцієнтом дифузії  $\text{Ni}^{2+}$  у фазі іоніту  $D_{\text{Ni},u}$ , співвідношенням:

$$B = \frac{4\pi^2 D_{\text{Ni},u}}{d_u^2}, \quad (1.8)$$

де  $d_u$  – ефективний діаметр гранул. Рівняння (1.7) справедливе при  $\frac{C_{\text{Ni},u}}{C_{\text{Ni},u}^\infty} < 0,9$ .

У ідеальному випадку (ізотопний обмін) величина  $Bt$  прямопропорційна  $t$  за умови, якщо лімітуючою стадією є внутрішньодифузійна кінетика. При цьому величина  $D_{\text{Ni},u}$ , що розраховується з формули (1.7), відповідає коефіцієнту самодифузії (дифузії, відповідної обміну однорідних іонів). Однак, у нашому випадку лінійність залежності  $Bt - t$  не дотримується, що може бути пов'язано з додатковим впливом градієнта електричного потенціалу, що виникає в гранулах іоніту при обміні різнозаряджених іонів [4]. При цьому коефіцієнт дифузії  $\text{Ni}^{2+}$  визначається концентрацією обмінних іонів у фазі іоніту з одного боку і коефіцієнтами самодифузії цих іонів,  $D'_{\text{Ni},u}$  і  $D'_{\text{H},u}$  – з іншого:

$$D_{\text{Ni},u} = \frac{D'_{\text{Ni},u} D'_{\text{H},u} (z_{\text{Ni}}^2 C_{\text{Ni},u} + z_{\text{H}}^2 C_{\text{H},u})}{D'_{\text{Ni},u} z_{\text{Ni}}^2 C_{\text{Ni},u} + D'_{\text{H},u} z_{\text{H}}^2 C_{\text{H},u}} \quad (1.9)$$

Із рівняння (1.9) випливає, що  $D_{\text{Ni},u}$  відповідає  $D'_{\text{Ni},u}$  при  $C_{\text{Ni},u} \rightarrow 0$ , а  $D_{\text{H},u}$  відповідає  $D'_{\text{H},u}$  при  $C_{\text{H},u} \rightarrow 0$ . Якщо здійснюється повний обмін  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ , то

$$D_{\text{Ni},u} = D'_{\text{Ni},u} \text{ при } \frac{C_{\text{Ni},u}}{C_{\text{Ni},u}^\infty} \rightarrow 0, \text{ а } D_{\text{Ni},u} = D'_{\text{H},u} \text{ при } \frac{C_{\text{Ni},u}}{C_{\text{Ni},u}^\infty} \rightarrow 1.$$

Зробимо тепер деякі кількісні оцінки. Потік  $\text{Ni}^{2+}$  в частинці іоніту ( $\bar{J}_{\text{Ni}}$ ) описується рівнянням:

$$\bar{J}_{\text{Ni}} = -\bar{D}'_{\text{Ni}} (\text{grad} \bar{C}_{\text{Ni}} + z_{\text{Ni}} \bar{C}_{\text{Ni}} \frac{F}{RT} \text{grad} \bar{\varphi}) \quad (1.10)$$

де  $\bar{D}'_{\text{Ni}}$  – коефіцієнт самодифузії, що відповідає ізотопному обміну,  $\bar{C}_{\text{Ni}}$  – концентрація,  $z_{\text{Ni}}$  – заряд,  $\bar{\varphi}$  – потенціал,  $F$  – постійна Фарадея,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура. Додатковими умовами є електронейтральність:  $z_{\text{Ni}} \bar{C}_{\text{Ni}} + z_{\text{H}} \bar{C}_{\text{H}} - z_{\text{Cl}} \bar{C}_{\text{Cl}} = \text{const}$  або  $z_{\text{Ni}} \text{grad} \bar{C}_{\text{Ni}} + z_{\text{H}} \text{grad} \bar{C}_{\text{H}} - z_{\text{Cl}} \text{grad} \bar{C}_{\text{Cl}} = 0$  (тут  $\text{const}$  –

повна об'ємна ємність), а також відсутність електричного струму:  $z_{Ni} \bar{J}_{Ni} + z_{Hi} \bar{J}_H + z_{Cl} \bar{J}_{Cl} = 0$ . Записавши рівняння (1.10) також і для  $H^+$  і поєднуючи отримані формули з виразами для умов електронейтральності і відсутності струму, отримуємо [1]:

$$\bar{J}_{Ni} = -\frac{\bar{D}'_H \bar{D}'_{Ni} (z_{Ni}^2 \bar{C}_{Ni} + z_H^2 \bar{C}_H)}{z_H^2 \bar{C}_H \bar{D}'_H + z_{Ni}^2 \bar{C}_{Ni} \bar{D}'_{Ni}} \text{grad} \bar{C}_{Ni} - \frac{z_{Ni} z_{Cl} \bar{C}_{Ni} \bar{D}_{Ni} (\bar{J}_{Cl} - \bar{D}_H \text{grad} \bar{C}_{Cl})}{z_H^2 \bar{C}_H \bar{D}_H + z_{Ni}^2 \bar{C}_{Ni} \bar{D}_{Ni}} \quad (1.11)$$

де зменшуване, відповідно до моделі Гельферіха, являє собою коефіцієнт дифузії обміну  $Ni^{2+} \rightarrow H^+$ . Підстановка в рівняння (1.11) виразу (1.10), записаного для  $Cl^-$ , дає:

$$\bar{J}_{Ni} = -\bar{D}_{Ni,H} \text{grad} \bar{C}_{Ni} + \frac{z_{Ni} z_{Cl} \bar{C}_{Ni} \bar{D}'_{Ni} [\text{grad} \bar{C}_{Cl} (\bar{D}'_{Cl} + \bar{D}'_H) + z_{Cl} \bar{C}_{Cl} \bar{D}'_{Cl} \frac{F}{RT} \text{grad} \bar{\phi}]}{z_H^2 \bar{C}_H \bar{D}'_H + z_{Ni}^2 \bar{C}_{Ni} \bar{D}'_{Ni}} \quad (1.12)$$

Із рівняння (1.12) видно, що присутність ко-іонів гальмує потік противоіонів  $Ni^{2+}$  – даний ефект посилюється при зростанні концентрації необмінно сорбованого електроліту у фазі іоніту. Величина  $\bar{C}_{Cl}$ , безумовно, визначається обсягом мезо- і макропор, у яких, в основному, зосереджуються ко-іони [1].

Часто на практиці може постати завдання: як видалити з розчину один іон або замінити його на інший. Такі завдання стоять перед хіміками у промисловості, наприклад, для пом'якшення води, вилученні металів чи регенерації гальванічних ванн.

Розглянемо найпростіший випадок, коли іони В повинні повністю замінитись іонами А з розчину електроліту. Для цього найбільш вигідним буде іоніт, що має високу концентрацію протиіоніту А. Для вдалого експерименту можемо скористатися колонкою і пропусканням через неї розчину, який, проходячи через колонку, увесь час контактуватиме з іонітом. З часом поверхневі шари іоніту втраять всі іони А, унаслідок цього перехідна зона, в якій відбувались обмінні процеси, буде опускатись до низу колонки. З колонки буде витікати чистий розчин А до тих пір, поки перехідна зона не досягне низу колонки. Тоді іони В почнуть «проскакувати» у розчин, а іоніт потрібно замінити; якщо цього не зробити, то згодом іони В можуть замінити А в розчині, що

приведе до рівноваги в колонці з розчином В, і розчин буде проходити через колонку без зміни складу [5].

Поглинаюча здатність іоніту до проскоку іонів В позначається як ємність до проскоку [3]. Її показники завжди мають менше значення, ніж показники іоніту, закладеного в колонку, оскільки у нижніх шарах іоніта завжди є іони А. Величину ємності до проскоку та повної ємності можна вирахувати за зміною концентрації розчину, що витікає з колонки. Ємність до проскоку залежить від особливостей іоніту, стану рівноваги, умов протікання реакції та повинна визначатись якісно.

Як і інші технологічні операції, адсорбція є процесом, який залежить від великої кількості факторів. Серед цих факторів рівновага адсорбції смоли, потужність і швидкість масопереносу дуже важливі. Параметр ефективності процесу є вихідна концентрація іонів  $\text{Cr}^{6+}$  (або  $\text{Na}^+$ ) з колонки. Прогнозування цієї концентрації є нелегким. Зазвичай це потребує вирішення низки нелінійних рівнянь, окремих диференціальних рівнянь, складних чисельних схем. Для опису поведінки розчину в колонці з адсорбером ученими Адамом і Томасом була розроблена модель [6]. Основними переваги цієї моделі є її простота і точність у визначенні параметрів. Ця макроскопічна модель представлена так:

$$\ln\left(\frac{C_0 - C}{C}\right) = \ln\left[\exp\left(\frac{k_1 Q_e M}{F}\right) - 1\right] - k_1 C_0 t \quad (1.13)$$

де  $C$  – концентрація розчиненої речовини у вихідному водному потоці в момент часу  $t$  (мг/л),  $C_0$  – концентрація на вході розчиненої речовини (мг/л),  $k_1$  – константа швидкості адсорбції (л/(мг\*год)),  $Q_e$  – рівноважна концентрація в твердій фазі сорбованої речовини (грам розчиненої речовини на грам адсорбенту),  $M$  – маса адсорбенту (г),  $F$  – витрата (л/год) і  $t$  – час (год). Це рівняння можна переписати у вигляді:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_1 C_0 t \frac{k_1 Q_e M}{F} = k_1 C_0 \left(t - \frac{Q_e M}{C_0 F}\right) \quad (1.14)$$

Рівняння також прийнято Хатчинсом для розробки системи адсорбції активованим вугіллям [7]. Відповідно до цього величина лівої частини  $\ln[C/(C_0 - C)]$  являє собою лінійну функцію часу ( $T$ ) для даного набору системних

та експлуатаційних умов. Таким чином, лінійний графік залежності  $\ln[C/(C_0-C)]$  від  $t$  дає можливість оцінки параметрів моделі. Справді, наведене вище рівняння, по суті, таке ж саме, як і спрощена логістична функція, яка описує біологічне зростання або зростання чисельності населення і розподіл.

Для розробки моделі розглядають іонообмінну колонку з нерухомим шаром іонів з рециркуляцією. На рис. 1.4 показано схематичне зображення системи іонного обміну.

Рисунок 1.4 – Схематичне зображення системи іонного обміну

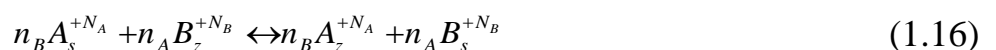
Модель заснована на подвійній моделі опору зовнішнього масообміну і перевезення однорідної дифузії і припускає параболічний профіль концентрації всередині частинки [8]. Добре відомо, що рівняння для фіксованого шару адсорбційної колони полягає в наступному:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} + v \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} + \beta(c(x,t) - c_s^*(x,t)) = D_a \frac{\partial^2(c(x,t))}{\partial x^2} \quad (1.15)$$

де  $\beta = \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon r_p} k_f$ .

У цій роботі широко використовується локальна рівновага, тому що в динамічних умовах з реальними опорами масопереносу це припущення не може бути дійсним. Тим не менш, доцільно стверджувати, що рівновага досягається на межі. Тому поверхнева концентрація смоли розміщена в рівновазі з міжфазною рідиною, як правило, дуже велика.

Метою моделювання рівноваги системи є виробити здатність передбачати розподіл мультивалентних катіонів між цеолітом та сіллю, співвідношення цеоліту і композиції. З цією метою, поведінку кожного типу катіона має бути розглянуто, щоб дізнатися, як він взаємодіє з цеолітом та його відносну асоціацію з цеолітом. Іонний обмін між видами катіонів в сіль і катіонні фрагменти В в цеоліті представлені формулою:



У мультивалентній моделі пряма і обернена іоннообмінні реакції для цієї системи формуються таким чином:

$$\begin{aligned} r_{f,A} &= k_{f,A} C_{A,s} (1 - C_{A,z})^{n_A} \\ r_{r,A} &= k_{r,A} C_{A,z}^{n_A} (1 - C_{A,s}) \end{aligned} \quad (1.17)$$

У прямому напрямку і зворотному швидкості реакції як рівняння являє собою моль-еквівалент частки у фазі солі і являє собою моль-еквівалентну частку цеоліту ділянки, зайняту А. Швидкість, з якою береться в структурі цеоліту, пропорційна його концентрації в солі в цеоліті, займаній усіма потенційними реакціями партнерів. Зрозуміло, що всі потенційні партнери реакції або лічильник-катіони не матимуть ту ж спорідненість до іона обміну з видовим А. Однак, дуже ефективні припущення зроблено при розгляді іонів в цілому [9].

## 1.2 Мінеральні іоніти та їх структура

У порівнянні з іонообмінними смолами, мінеральні іоніти виявляють селективність до певних іонів. Особливе місце серед неорганічних матеріалів займають гідрофосфати багатовалентних металів, зокрема, ГФЦ (гідрофосфат цирконію), оскільки для цих матеріалів притаманні висока обмінна ємність та вибірковість до катіонів *d*-металів [10].

Відомо декілька форм кристалічного фосфату цирконію:  $\alpha$ -форми відповідає формула  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ . Цей іоніт може бути отриманий при довготривалому кип'ятінні суміші  $ZrOCl_2$  із надлишком  $H_3PO_4$ . Кристали складаються з шарів складу  $[Zr(HPO_4)_2]_n$ , між якими знаходяться порожнини цеолітного типу, де знаходяться молекули води (рис. 1.5).

Рисунок 1.5 – Кристалічна структура кислого фосфату цирконію.

Шари утримуються один біля одного за рахунок водневих зв'язків з молекулами води ( $(-O)_3PO-H \cdots OH_2$ ). Кислотна природа гідрофосфатних груп та наявність суцільної сітки водневих зв'язків зумовлюють протонну провідність, а також іонообмінні властивості  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ . Для  $\alpha$ -ГФЦ характерними є висока

термічна стабільність та збільшення селективності зі зниженням ступеня кристалічності структури. До недоліків цього іоніту варто віднести низьку швидкість іонного обміну – у випадку сорбції двозарядних іонів рівновага може встановлюватися протягом декількох діб. Це обумовлено, насамперед, утворенням нових фаз. Крім того, гідрофосфатні групи на периферії гранули міцно зв'язують двозарядні іони, що ускладнює їх подальше проникнення до внутрішніх порожнин – у деяких випадках обмін відбувається лише на поверхні гранул [11].

Найбільш поширеним методом синтезу аморфних модифікацій фосфату цирконію є осадження фосфорною кислотою чи розчином фосфату з кислих солей цирконію. Відомо, що зміна концентрації солі цирконію та фосфорної кислоти призводить до різного співвідношення  $P:Zr$ : іоніти містять гідрофосфатні, дигідрофосфатні та гідроксильні групи. Іонообмінна активність аморфних ГФЦ залежить також від режимів осадження (гелеутворення) та сушки. Збільшення вмісту фосфору у ФЦ призводить до покращення механічної стабільності, щільності зразків та величини обмінної ємності. Водночас, пористість та питома поверхня зменшуються.

Структура аморфних модифікацій ГФЦ характеризується відсутністю дальнього порядку – розупорядкованість обумовлює широкий спектр пор різного розміру. Це, в свою чергу, є причиною більш високої швидкості іонного обміну на цих іонітах у порівнянні з кристалічними модифікаціями [12].

Іонообмінні властивості ФЦ залежать від структурних особливостей іоніту. Кристалічні форми, у більшості випадків, проявляють сорбційну спорідненість до іонів легких лужних металів  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , що в першу чергу, пов'язано з розмірами міжплощинних відстаней та виникненням «ситового ефекту»: іоніти здатні сорбувати тільки ті іони, розміри яких менші за пори та порожнини ФЦ. Сорбція іонів лужноземельних та перехідних металів є ускладненою для кристалічних іонітів [13]. Лише для кристалічних зразків з високими значеннями міжплощинних відстаней характерною є деяка сорбційна спорідненість до іонів  $d$ -металів, адже проникнення таких іонів у внутрішні порожнини може відбуватися

лише у частково або повністю дегідратованому стані іонообмінника. Окрім того, десорбція сорбованих іонів є ускладненою, оскільки сорбовані іони локалізовані у центрах порожнин та міцно зафіксовані водневими зв'язками з атомами Оксигену функціональних груп та молекулами води, на руйнування яких потрібні значні енергетичні затрати.

Аморфні зразки ФЦ, на відміну від кристалічних, характеризуються підвищеною селективністю до іонів важких лужних металів:  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ , які взаємодіють з ультрапорами неорганічної матриці іоніту, утвореними атомами Оксигену різних функціональних груп. Сорбція іонів перехідних металів для ФЦ збільшується зі зменшенням ступеня кристалічності зразків [14].

Іоніти типу ГФЦ характеризуються яскраво вираженими селективними властивостями відносно іонів *d*-металів. Цю вибірковість у випадку кристалічних модифікацій ГФЦ пов'язують з утворенням інтеркаляційних структур. Щодо аморфних модифікацій, приймається до уваги принцип геометричної відповідності, енергія гідратації катіонів, утворення іонних пар. Знайдено кореляцію між вибірковістю неорганічних фосфорнокислих іонітів та рН осадження відповідних гідроксидів. Найбільш поширеною є точка зору, що селективність обумовлена утворенням комплексів катіонів із фосфатовмісними групами.

Оскільки іоніти типу ГФЦ є слабкокислотними, їх іонообмінна спроможність залежить від рН розчину та досягає максимальних значень при рН гідратоутворення відповідних іонів [15]. Ряд селективності іонів *d*-металів на аморфних зразках ГФЦ відповідає константам стійкості утворених комплексів:  $Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II)$ . Для аморфного ГФЦ обмінна ємність складає до 7-8 мг-екв/г при рН, що відповідає значенням рН гідратоутворення відповідних іонів. Зменшення вмісту Фосфору в аморфних іонітах призводить до послаблення катіонообмінної та збільшення аніонообмінної спроможності. Це зумовлено присутністю у структурі іоніту груп  $\equiv Zr-OH$ . Також досліджено обмін аніонів  $Mo(VI)$ ,  $W(VI)$ ,  $Ge(IV)$ ,  $V(V)$  на цих матеріалах.

Також, слід зазначити, що десорбція сорбованих іонів з аморфних ГФЦ досить легко відбувається при їх обробці розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при кімнатній температурі.

Серед переваг неорганічних іонітів у порівнянні з іонообмінними смолами, окрім підвищеної селективності, слід відзначити значну термічну стабільність, а також відсутність набрякання та зміни об'єму при переводі із водневої у заміщену форму. До недоліків неорганічних іонообмінників типу ГФЦ варто віднести нестійкість більшості з них у лужних середовищах та низьку швидкість іонного обміну, зумовлену низькою рухливістю іонів. Так, навіть для однозарядних іонів у кристалічному ГФЦ знайдено коефіцієнти дифузії  $1,1 \times 10^{-12} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$  ( $\text{Cs}^+$ ) та  $4,0 \times 10^{-12} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$  ( $\text{K}^+$ ). У випадку аморфних модифікацій для  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  коефіцієнт дифузії лише досягає  $10^{-15} - 10^{-13} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ . Таким чином, за кінетичними характеристиками ГФЦ можна формально розглядати як аналог сильнокислотних смол із великим вмістом ДВБ або хелатних смол, для яких коефіцієнти дифузії двозарядних іонів досягають аналогічних значень. У першому випадку такі низькі значення коефіцієнтів дифузії обумовлені невеликим розміром кластерів, а у другому – взаємодією з функціональними групами [16].

Передбачається, що подолання вказаних недоліків неорганічних іонітів безпосередньо пов'язане зі створенням композиційних матеріалів на основі іонообмінних смол, для яких притаманна висока рухливість сорбованих іонів з однієї сторони та хімічна стабільність – з іншої. При введенні неорганічного іоніту до полімерної матриці, остання може слугувати протектором, що унеможливило б безпосередній контакт мінеральної складової з лужним середовищем.

### **1.3 Синтез іонообмінних матеріалів**

На сьогодні відома велика кількість іонообмінних матеріалів, які широко застосовуються, проте більшість з них не задовольняє вимоги сучасної науки та промисловості. Зокрема, для іонообмінних процесів необхідні матеріали, які, поряд із селективністю до того або іншого компонента, характеризувалися б і



значною швидкістю іонного обміну [17]. Таким чином, виникає проблема отримання іонообмінних матеріалів у вигляді наночастинок.

Для наночастинок металів, їхніх оксидів та солей притаманний ряд унікальних властивостей, які відрізняють їх від масивних матеріалів: сорбційні властивості, магнітна та каталітична активність тощо. Завдяки цьому, у сучасній науці не припиняються спроби використання таких частинок у якості каталізаторів, сорбентів, сенсорів, речовин біомедичного призначення тощо. Проте, наночастинки утворюють агрегати – масивні матеріали. Тому проблема полягає не тільки в одержанні наночастинок, але й у їх стабілізації у неагрегованому стані [18]. Функцію стабілізатора можуть виконувати синтетичні або природні полімери. Полімер та неорганічні наночастинки, інкорпоровані до нього, утворюють гібридний матеріал, який характеризується покращеними властивостями у порівнянні з його індивідуальними складовими. Якщо наночастинки гомогенно розподілені у полімері, такі матеріали відносять до нанокompозитів. Останні мають нанорозмірні параметри своїх структурних елементів (розмір хоча б в одному напрямку не перевищує 100нм), або нанорозмірні відстані між сітками чи шарами, які утворені полімерними чи неорганічними компонентами.

Якщо один компонент є безперервним в усьому об'ємі, а інший роз'єднаний і переривається, то перший компонент називають матрицею, а другий – наповнювачем або армуючим елементом. Матриця в композиті забезпечує монолітність матеріалу, передачу та розподіл напруги в наповнювачі, визначає тепло-, волого- та хімічну стабільність [19]. Існують композити, для яких поняття матриці та армуючого агента не використовують, наприклад, шаруваті композити, які складаються з шарів або псевдопластів, мають каркасну будову.

Гібридні матеріали поєднують у собі переваги кожного з компонентів. Залежно від природи матриці, наповнювача та умов синтезу гібридів, останні можуть бути отримані у вигляді сферичних гранул, мембран, волокон та джутів, проте інкорпоровані наночастинки зберігають свої функціональні властивості. Окрім того, такі фізичні характеристики полімерного матеріалу як розмір,

морфологія, площа поверхні, пористість та ін. визначають розмір та характер диспергованих наночастинок [20].

Ідеальною матрицею для формування різноманітних нанооб'єктів неорганічної природи є іонообмінні смоли, пориста структура яких включає мікро- мезо- та макропори. При модифікуванні іонообмінного полімеру частинки неорганічної складової можуть розташовуватися як у гелевих ділянках, так і в міжгелевих проміжках [21]. Враховуючи лабільність полімеру, локалізація наповнювача в тих чи інших порах може впливати на функціональні властивості композиційних матеріалів, такі як електропровідність та іонообмінна ємність, а також набрякання. На жаль, подібна інформація в літературних джерелах відсутня.

Модифікування полімеру – цілеспрямована зміна структури та властивостей полімерних матеріалів, що призводить до покращення їхніх властивостей. Розрізняють структурне та хімічне модифікування [22]. Структурне модифікування відбувається під зовнішнім впливом на матеріал та призводить до зміни надмолекулярної чи фазової організації полімеру без зміни молекулярно-хімічних характеристик. У випадку хімічного модифікування, під час введення у склад макромолекул функціональних груп іншої хімічної природи, змінюється молекулярно-хімічна будова полімеру [23]. Для модифікування полімеру шляхом їхнього сполучення з речовинами іншої природи характерною є зміна складу матеріалу: до цього типу модифікування слід віднести пластифікацію, легування, змішування та наповнення.

Наповнення полімерів – введення до полімерної матриці твердих частинок різноманітної дисперсності, форми, розміру, включаючи нанорозмірні структури. Частіше за все використовуються тонкодисперсні частинки сажі, графіту, алмазу, металів, діоксиду силіцію, оксиди та солі металів тощо, а також різноманітні волокнисті речовини органічної та неорганічної природи. Усі композиційні матеріали характеризуються однією загальною фізико-хімічною ознакою – усі вони гетерофазні системи: складові взаємодіють одна з одною, а їхні специфічні властивості зумовлені міжфазними явищами [24]. Утворені матеріали

характеризуються тим, що їх основні фізичні та хімічні властивості суттєво відрізняються від властивостей матриці.

За параметрами дисперсної структури виділяють матеріали з макроскопічними розмірами фазових включень (пінопласти, шаруваті пластики), мікронною структурою (магнітопласти, оптично активні структури тощо) та композиційні матеріали з нанорозмірними фазовими включеннями (металополімерні структури, полімер-керамічні композити, органо-неорганічні композиційні матеріали).

Вибір наповнювача залежить від призначення матеріалу, необхідності зміни певних фізичних властивостей та типу полімерної матриці. Проте, як зазначено, в якості наповнювачів можна використовувати майже всі матеріали, які існують у природі, надавши їм певної форми та розмірів [25]. Вибір наповнювача визначається розмірами частинок та його питомою поверхнею. Досить вагомим є також характер упаковки частинок наповнювача, а також наявність на поверхні тих чи інших функціональних груп, хімічна стійкість наповнювача, його діелектрична провідність, електричні та оптичні властивості.

Відомі гібридні іоніти здебільшого відносять до нанокompозитів типу метал-іоніт. Для матриці можуть бути притаманні катіоно-, аніонообмінні, або комплексоутворюючі властивості. Наповнювач може бути у вигляді високодисперсних частинок металу в нульвалентному стані чи входити до складу оксидів, малорозчинних гідроксидів, простих та комплексних солей, закріплених у матриці, які також можуть володіти іонообмінними властивостями.

Під час модифікації іонообмінного полімеру, частинки неорганічного компонента можуть локалізуватися як у гелевих ділянках, так і в міжгелевому просторі. Враховуючи лабільність полімеру, розташування наповнювача у тих чи інших порах впливає на властивості композиційних матеріалів. Проте основні закономірності даних процесів остаточно не встановлені [26].

Останнім часом увага приділяється створенню нанокompозиційних сорбентів, які являють собою наночастинки іоніту з певними функціональними властивостями, введених у матрицю, для якої такі властивості менш характерні,

або не характерні взагалі. Поєднання різних за природою речовин забезпечує наявність у наноконструктивів – як гранульованих іонітів, так у мембран на їх основі – комплексу певних функціональних властивостей: високої іонообмінної ємності, селективності до певних іонів, термостабільності, значної протонної провідності та еластичності. Органо-неорганічні матеріали також не здатні акумулювати органічні речовини та мікроорганізми, які зазвичай містяться у розчинах. Встановлено, що властивості гібридних матеріалів залежать від характеру функціональних груп полімерної матриці та від природи та розмірів наночастинок, розподілених у ній [27].

Інтерес до наноконструктивних матеріалів метал-іонообмінників викликаний високою активністю дисперсних частинок металічного компонента в каталітичних, електродкаталітичних та сорбційних процесах. Сорбенти, модифіковані неорганічними компонентами, характеризуються підвищеною селективністю, вибірковістю та стабільністю. Іонообмінні матриці, модифіковані солями, оксидами чи гідроксидами металів, – перспективні у матеріали для використання у процесах обробки природних та стічних вод та різноманітних розчинів [28].

Досить показовими з точки зору використання в якості неорганічного компонента оксидів металів, є роботи професора А. К. SenGupta зі співавторами, які шляхом введення гідратованого оксиду заліза в іонообмінну смолу, отримали сорбенти, активні в нейтральному середовищі та селективні до  $\text{Cu}^{2+}$ , фосфат-, а також до арсеніт- й арсенат- аніонів [29].

Синтез матеріалів полягав у введенні іонів  $\text{MnO}_4^-$  до аніонообмінної смоли з подальшим формуванням гідратованого Fe (III) оксиду у фазі аніонообмінника при окисненні  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  і, відповідно, відновленні  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{MnO}_2$ . Отриманий наноконструктивний матеріал було застосовано для вилучення  $\text{AsO}_4^{3-}$  та  $\text{CrO}_4^{2-}$  із водних розчинів. Проте, неорганічна складова отриманих аніонообмінних матеріалів є хімічно нестійкою й здатна розчинятися в кислотах.

Гідратовані оксиди кремнію та цирконію були використані для модифікації катіонообмінних мембран професором А. Б. Ярославцевим з колегами. Отримані

композиційні мембрани характеризуються підвищеною протонною провідністю, пониженою дифузійною проникненістю та більшою селективністю іонного переносу в порівнянні з вихідною мембраною.

Нанорозмірний гідратований діоксид титану (ГДТ), іммобілізований у силікагелі, було отримано золь-гель методом. Встановлено, що цей нанокompозит може бути використаний для селективного вилучення слідових кількостей іонів  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , а також As (III) та As (V). Знайдено, що катіони кількісно вилучаються при рН 8-9, при цьому автори не розглядають можливості їхнього часткового осадження в цих умовах. Сорбційна ємність не досить висока: 0,03 ( $\text{Cd}^{2+}$ ) та 0,1 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) моль  $\text{кг}^{-1}$ . As (III) й As (V) кількісно вилучаються в межах рН 5,0–7,5. При рН 9,5–10,5 сорбується тільки As (III): сорбційна ємність досягає 0,06 моль  $\text{кг}^{-1}$ .

Селективністю до іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$  характеризуються композити на основі ГФЦ та целюлози, отримані шляхом осадження гідратованого діоксиду цирконію в целюлозній мембрані з послідуєчим фосфатуванням (сорбційна ємність  $\approx 0,3$  моль  $\cdot \text{кг}^{-1}$ ). Автори пропонують використовувати отриманий композит для очищення розчинів солей літію від домішок інших лужних металів. Мембрана, яка містить целюлозу, ГФЦ та метиленовий голубий використана для модифікування поверхні платини, а електрод, отриманий таким чином, використовувався для окиснення нікотинамідаденіндинуклеотида відновленого (NADH). Також встановлено, що композит целюлоза–ГДЦ селективно сорбує  $\text{SO}_4^{2-}$ , а сульфополістирол-фосфонат-фосфат цирконію –  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Досліджено також і можливість використання останнього як каталізатора реакції етерифікації. Показано, що каталітична активність матеріалу вища у порівнянні з  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{HCl}$ , але нижча, ніж у іонообмінних смол [29].

Слід зазначити, що незважаючи на велику кількість робіт, присвячених одержанню та дослідженню нових нанокompозиційних іонообмінних матеріалів, однозначно не з'ясовано механізми заповнення матриці, вплив її трансформації під дією неорганічного компонента та його структури й місця локалізації на зміну властивостей отриманих органо-неорганічних матеріалів. Для вибору

оптимальних умов модифікування необхідною є інформація про структурні характеристики різних модифікованих іонообмінних матеріалів, оскільки структура транспортних каналів у іоніті має визначний вплив на процеси переносу.

На сьогодні, для іонообмінних матеріалів не встановлено взаємозв'язок пористої структури і таких важливих характеристик як селективність, електропровідність та ін. Для модифікованих іонітів такі аспекти майже не досліджені.

Викладене вище, дає підстави для припущення, що модифікування полімерних іонообмінних смол наночастинками неорганічних іонітів призведе до покращення іонселективних властивостей при збереженні кінетичних параметрів, необхідних для реалізації електромембранного процесу в режимі електродеіонізації (ЕДІ), а також збільшить стійкість іонообмінного наповнювача щодо акумулювання органічних субстанцій.

#### **1.4 Висновки за розділом**

Моделювання іонообмінних процесів є досить складною задачею, так як потрібно для кожного окремого випадку знати значення коефіцієнтів селективності та дифузії, а це, у свою чергу, є не менш складним завданням, тому що ці значення не є табличними, а залежать від конкретних умов. Найбільше ускладнення викликає визначення саме коефіцієнта дифузії іонів в іоніті, оскільки цей параметр змінюється зі збільшенням ступеня заміщення іоніту і дуже залежить від присутніх в розчині інших іонів, які поглинаються іонітом як за обмінним, так і за необмінним механізмом. При визначенні коефіцієнта селективності також виникають труднощі, якщо в розчині присутні кілька видів іонів одного знака заряду, а також при неповній дисоціації функціональних груп.

У зв'язку з цим актуальним є завдання створення формалізованої моделі процесу в динамічному режимі, яка дозволяє мінімізувати кількість параметрів, виключивши коефіцієнти дифузії та селективності.

## 1.5 Постановка задачі дослідження

Метою даної роботи є розробка формалізованої математичної моделі процесу іонного обміну на орґано-неорґанічному іоніті, яка враховує лише емпіричні параметри. У відповідності до мети сформульовані такі задачі:

1. Дослідити процес синтезу модифікованої інообмінної смоли із застосуванням комп'ютерних технологій.
2. Дослідити закономірності та особливості процесів, які протікають під час проведення іонообміну.
3. Створити програмний модуль для розрахунку коефіцієнтів регресійної моделі, та знаходження оптимальних значень моделі.
4. Розробити регресійну модель процесу іонного обміну.
5. За отриманою моделлю провести оптимізацію задля визначення параметрів, які дозволяють отримати максимальне значення ємності до проскоку.

## 2 ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

### 2.1 Обґрунтування мети та задач дослідження

Аналіз літературних даних показує, що сфера застосування іонообмінних смол обмежена відсутністю у них селективності щодо іонів *d*-металів, низькою термостабільністю та схильністю до акумулювання органічних субстанцій. Неорганічні іоніти, зокрема ГФЦ, позбавлені цих недоліків, проте рухливість сорбованих іонів у них є вкрай низькою у порівнянні з іонообмінними смолами. Передбачається, що орґано-неорґанічні матеріали поєднуюватимуть переваги органічних та неорґанічних іонітів при мінімізації недоліків, притаманних індивідуальним матеріалам. Функція неорґанічної складової полягатиме у забезпеченні селективності та термічної стабільності композитів, а малий розмір її частинок передбачає високу швидкість іонного обміну. Складна структура іонообмінних смол, безумовно, визначає форму, у якій знаходяться частинки неорґанічної складової: нативну або агреговану. З іншої сторони, полімерна матриця є лабільною: неорґанічні частинки можуть впливати на її пористість, і, відповідно, на функціональні властивості. Відомості щодо цього взаємного впливу в літературі відсутні. Також невідомі факти застосування орґано-неорґанічних іонітів у процесах іонообмінного розділення: як у традиційних, так і електрохімічно стимульованих. У випадку вилучення іонів *d*-металів визначальну роль відіграє рухливість сорбованих іонів: процес ЕДІ відбувається безперервно лише тоді, коли в якості між мембранного наповнювача використовується іоніт, у якому порядок коефіцієнту дифузії сорбованих іонів становить  $10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ .

У зв'язку з цим виникає задача цілеспрямованого регулювання стану неорґанічного компонента на стадії синтезу та вивчення взаємного впливу складових різної природи на структуру та функціональні властивості композитів. Актуальною є також задача застосування орґано-неорґанічних іонітів для вибіркового вилучення іонів *d*-металів із розбавлених розчинів [30].



## 2.2 Реактиви та матеріали

У роботі застосовували реактиви кваліфікації «хч», «чда» марки «Реахім»: NaCl, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O; стандарт-титри NaOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та буферних розчинів для рН-метрії марки «Харківреахім». Для приготування розчинів сорбатів використовували солі марки «Реахім»: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·7 H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>·2,5 H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O.

## 2.3 Методика синтезу органо-неорганічних наноконкомпозитів

Для синтезу органо-неорганічних наноконкомпозитів у якості іонообмінної матриці використовували смоли Dowex HCR-S та Dowex 50 WX-2 (Dow Chemical). Для порівняльних досліджень застосовували ряд немодифікованих іонообмінних смол (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Основні характеристики іонообмінних смол

У дослідженні електродеонізації, застосовували катіонообмінні мембрани Nafon 212 (DuPont), товщина яких становила  $5 \cdot 10^{-5}$  м. Іонообмінна ємність – 0,9 мг-екв г<sup>-1</sup>. Попередньо іоніт (Dowex HCR-S або Dowex 50 WX-2) очищали від неорганічних домішок: промивали деіонізованою водою до нейтральної реакції елюату та переводили у Н-форму. Для цього певний об'єм смоли в іонообмінній колонці послідовно промивали розчином, який містив 0,001 моль·м<sup>-3</sup> HCl у десятикратному надлишку, та деіонізованою водою.

Органо-неорганічні іоніти отримували за оригінальною методикою, яка полягала в імпрегнуванні смоли розчином ZrOCl<sub>2</sub> (1000 моль·м<sup>-3</sup>), FeCl<sub>3</sub> та Al(OH)<sub>3</sub> впродовж доби. Гідрофосфат цирконію в матриці осаджували розчином H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> протягом 12 годин. Синтезовані іоніти промивали деіонізованою водою. Шар наповнювача з зовнішньої поверхні гранул видаляли при ультразвуковій обробці (30кГц) з використанням диспергатору Bandelin (Німеччина). Зразки

висушували при 298 К в ексікаторі над  $\text{CaCl}_2$  до постійної маси. Зазначені процедури здійснювали багаторазово.

Також були синтезовані іоніти при температурах 273 та 373 К, інші умови були аналогічними, та композити модифіковані  $\text{ZrOCl}_2$  у водно-гліцериновій суміші, для приготування якої було використано 20 або 80% гліцерину.

Процедура синтезу іонітів включала:

1. Приготування золю ГДЦ: до розчину  $\text{ZrOCl}_2$  (1000 моль  $\text{м}^{-3}$ ) при інтенсивному перемішуванні поступово додавали розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1000 моль  $\text{м}^{-3}$ ). Співвідношення вихідних об'ємів розчинів становило 1:1, температуру реакційної суміші підтримували на рівні 330 К;
2. Кип'ятіння золю протягом 48 годин;
3. Витримання золю протягом 2 діб при 298 К;
4. Імпрегнування смоли *Dowex HCR-S* золем ГДЦ протягом 48 год.
5. Витримання іоніту в розчині  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1000 моль  $\text{м}^{-3}$ ) протягом 24 год.
6. Промивання іоніту деіонізованою водою до нейтральної реакції рН елюату.

З використанням методу динамічного розсіяння за допомогою приладу Zetasizer Nano (Malvern Instruments), встановлено, що радіус ( $r$ ) частинок, які переважають у золі (рис. 2.1), складає 7 – 60 нм, а мінімальний  $r \approx 2,5$  нм.

Шар ГФЦ, осаджений на зовнішній поверхні гранул видаляли шляхом ультразвукової обробки. Зразки висушували при 298 К в ексікаторі над  $\text{CaCl}_2$  до сталої маси. Вказану процедуру повторювали 8 разів. На відміну від попередньої методики, як неорганічну складову використовували гідрофосфат цирконію, поетапно осаджений у фазі іоніту імпрегнуванням золем  $\text{ZrOCl}_2$  під дією  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температурі 293 К.

Після синтезу іонітів необхідно провести їх аналіз, і найкращий з них буде використаний для очищення води далі.

## 2.4 Методика фрактального аналізу

Для дослідження отриманих органо-неорганічних іонітів застосовувався метод трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Шляхом аналізу ТЕМ-зображень, встановлювалась фрактальна розмірність інкорпорованих частинок.

Відомі різні методи визначення фрактальної розмірності ( $D_f$ ), серед яких найбільш відомими та широкоживаними є метод підрахунку кубів, метод триангуляції [31] та варіаційний метод [32]. Алгоритм методу підрахунку кубів [31] є наступним: кубічна решітка із постійною  $l$  накладається на розтягнуту поверхню. Спочатку  $l$  встановлюється на  $X/2$  (де  $X$  - половина сторони поверхні), в результаті отримуємо решітку з  $2 \times 2 \times 2 = 8$  кубів. Тоді  $N(l)$  – число кубів, які містять хоча б один піксель зображення. Постійна решітки  $l$  потім послідовно на кожній стадії аналізу зменшується удвічі, аналіз повторюється, поки величина  $l$  не стане рівною відстані між двома сусідніми пікселями. Наклон графіка  $\log[N(l)]$  від  $\log(1/l)$  дає фрактальну розмірність  $D_f$ .

Метод триангуляції [31] є вельми схожим на алгоритм підрахунку кубів. Сітка із розміром комірки  $l$  розміщується на поверхні. Це визначає положення вершин набору трикутників. Якщо, наприклад,  $l = X/4$ , поверхня є вкритою 32 трикутниками різної площі, які нахилені під різними кутами по відношенню до площини  $xy$ . Площі всіх трикутників розраховуються та підсумовуються, щоби отримати приблизну площу поверхні  $S(l)$ , яка відповідає  $l$ . розмір сітки потім послідовно зменшується у два рази на кожній стадії аналізу, який продовжується, поки  $l$  не стане рівною відстані між двома сусідніми точками. Нахил графіку  $S(l)$  від  $\log(1/l)$  відповідає  $D_f$ .

Варіаційний метод [32] базується на діленні повної поверхні на рівносторонні прямокутні призми, далі розраховують варіацію (ступень середньоквадратичного значення висоти) для заданого розміру призми. Фрактальна розмірність розраховується із нахилу  $\beta$  залежності варіації від розміру, представлена у логарифмічних координатах як  $D_f = 3 - \beta/2$ .

### 2.4.1 Програма Gwyddion

Для визначення фрактальної розмірності інкорпорованих агрегованих частинок використовували програму Gwyddion [33]. Це безкоштовна програма для візуалізації і обробки інформації отриманої за допомогою скануючої зондової мікроскопії (СЗМ). В першу чергу вона призначена для аналізу полів висот, отриманих за допомогою методів СЗМ і підтримує безліч форматів даних СЗМ. Вона також може бути використана для загального поля висоти і обробки зображень, наприклад, для аналізу даних профілометра або товщини карти зображень спектрофотометрії. [33]

Програма Gwyddion (рис. 2.1) надає велику кількість функцій обробки даних, включаючи всі стандартні статистичні характеристики, вирівнювання і корекцію даних, фільтрацію зерна та маркування функцій. Програма також містить ряд корисних нестандартних методів обробки експериментальних даних.

Gwyddion є вільною програмою з відкритим вихідним кодом, на який поширюється Загальна публічна ліцензія GNU. Вона покликана забезпечити модульну програму для обробки 2D і аналізу даних, які можуть бути легко розширені за допомогою сторонніх модулів і скриптів. Крім того, вона надає вихідний код для розробників і користувачів, що спрощує як перевірку своїх алгоритмів обробки даних, так і подальше вдосконалення програми.

Програма Gwyddion працює на GNU / Linux, Microsoft Windows, Mac OS X і FreeBSD операційних систем на загальній архітектурі. Всі системи можуть бути використані також для розробки. Вона має сучасний графічний інтерфейс (рис. 3.1), заснований на дуже зручній інструментарії Gtk+, внаслідок чого, програма має спільний зовнішній вигляд на всіх операційних системах.

Рис. 2.1 Загальний інтерфейс програми Gwyddion

## 2.4.2 Визначення фрактальної розмірності інкорпорованих частинок

Для отримання значень розмірності необхідно імпортувати зображення, (рис. 2.2, 2.3) вказати розміри, і потім, після загрузки даних необхідно зробити статистичний аналіз даних, та розрахувати фрактальні розмірності.

В обраному зображенні необхідно правильно встановити фізичні розмірності, для того щоб по зображенню можливо було розрахувати актуальні дані.

Рис. 2.2. Вибір зображення для імпорту.

Рис. 2.3. Імпортування зображення JPEG в Gwyddion.

Для розрахунку фрактальної розмірності на обраному зображенні необхідно вибрати в меню «Data Process» розділ «Statistics», і в підменю обрати «Fractal Dimension» (рис. 2.4).

Рис. 2.4. Вибір методу розрахунку.

## 2.5 Методика дослідження іонного обміну

Схему лабораторної установки, яка використовувалася для проведення експериментів, наведена на рис. 2.5.

Рисунок 2.5 – Схема лабораторної установки:

1 – ємність з розчином; 2 – насос; 3 – колонка з іонітом; 4 – мірний циліндр

Проведення експериментів починалося з підготування розчину, який наливали у ємність 1. Розчини готувалися на дистильованій або водопровідній

воді, у якій розчиняли певну масу солі  $K_2Cr_2O_7$ , а також солі  $NaCl_2$  та  $NaSO_4$  (зазвичай концентрація іонів хрому у такому розчині становила 0,1 моль/л). Після приготування розчину необхідно встановити швидкість подачі розчину до колонки з іонітом 3. Вона задається насосом 2 і коливається в межах 10-30 мл/хв (зазвичай 20 мл/хв., але для деяких експериментів необхідна була швидкість 10 мл/хв. та 30 мл/хв.) Після того, як швидкість встановлено, починався власне експеримент. У додатку А наведено деякі зображення лабораторної установки.

Зрозуміло, що в системі міститься деякий об'єм води, яку використовували для встановлення швидкості, тому після початку експерименту перші 40-50 мл розчину, який виходив з колонки 3 та збирався у мірний циліндр 4, виливається. Циліндр 4 має ємність 100мл, об'єм розчину, який готувався, – 1 або 2л. Таким чином, отримували 10 або 20 точок (кожні 100мл відбиралася проба кінцевого розчину, частина виливалася у пробірку для аналізу складу, зайве виливалося). Зрозуміло, що у кожній такій точці концентрація іонів хрому різна, а точніше – вона зростає, так як іоніт з часом перестає так само інтенсивно поглинати іони, як на початку експерименту. Через деякий час відбувається різке збільшення концентрації іонів хрому у кінцевому розчині. Цей момент є проскоком. Тобто основною метою проведення експериментів є визначення моменту, коли відбувається проскок. Для цього відібрані проби віддаються на аналіз до лабораторії. Результатом цього аналізу є таблиця залежності концентрації іонів у кінцевому розчині від пропущеного об'єму початкового розчину.

Візуально момент проскоку можна визначити за кольором розчину, який поступово перестає бути прозорим і жовтіє. Якщо розчин став повністю жовтим раніше запланованої кількості точок, експеримент припиняється.

## **2.5 Висновки за розділом**

Наведений експеримент дозволяє знайти модель, за допомогою якої можливо знайти час, необхідний для досягнення ємності до проскоку для тих чи інших іонів, а також порівнювати різні іоніти. Так, наприклад, для іоніту

отриманого при вищій температурі, ємність до проскоку є вищою ніж у інших, але він поглинає менше іонів  $\text{HCrO}_4^-$  ніж інші композити.

З економічної точки зору, більш привабливим виглядає іоніт, одержаний із використанням менш концентрованого водного розчину  $\text{ZrOCl}_2$ , адже модифікування витрачає менше матеріалів.

### **3 АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ**

#### **3.1 Результати синтезу модифікованих іонітів**

Було синтезовано 5 різних органо-неорганічних іонітів і отримано 90 фотографій за допомогою електронного мікроскопу. Вигляд вихідних фотографій наведений на рис.3.1 і рис3.2.

Рис3.1 Органо-неорганічний іоніт №1

На даних фотографіях необхідно виділити кластера в які зліпилися наночастинки, та обрізати їх так, щоб результуюче зображення було квадратним. Потім кожне оброблене зображення необхідно загрузити до програми Gwyddion для розрахунку фрактальних розмірностей, і розрахувати її трьома методами для кожної фотографії окремо.

Було обрано 24 фотографії, які були використані в подальшій обробці результатів синтезу. Приклад обрізаної фотографії що був використаний для розрахунку фрактальної розмірності наведений на рис 3.3.

Рис 3.2 Органо-неорганічний іоніт №4

Рис 3.3 Обрізане зображення іоніту №5

#### **3.2 Результати фрактального аналізу**

Приклад розрахунку фрактальної розмірності наведений на рис. 3.4. В графі «метод» можливо вибрати один із чотирьох методів розрахунку фрактальної розмірності. В нашому випадку було використано лише 3 методи, так як вони є найбільш надійними. Повна таблиця розрахованих значень наведена у додатку Б.

Рис. 3.4. Розрахунок фрактальної розмірності в програмі Gwyddion.



Значення фрактальної розмірності агрегатів наведені на рис. 3.5 (кожний стовпчик діаграми відповідає середній величині  $D_f$ , отриманій при аналізі трьох частинок тим або іншим способом). Величини фрактальної розмірності знаходяться у межах 2.38-2.72, а середнє значення становить 2.59. Отже, механізм осадження являє собою налипання частинок до невеликого кластеру (DLA модель), а лімітуючою стадією утворення частинок є дифузія. [35,36]

Зробимо тепер деякі кількісні оцінки. При осадженні в іоніті нерозчинної сполуки, енергетично вигідним є укрупнення частинок за рахунок розчинення дрібних утворень та переосадження їх на більш великих. Таким чином знижується енергія Гіббса системи внаслідок зменшення площі поверхні частинок. Вплив розміру частинок на їх розчинність відображає рівняння Оствальда-Фрейндліха [34]:

$$\ln \frac{C}{C_\infty} = \frac{\beta V_m \sigma}{RT} \quad (3.1)$$

Тут  $C_{CatAn,\infty}$  – концентрація насиченого розчину сполуки, яка осаджується,  $V_m$  – її мольний об'єм,  $\beta$  – фактор форми,  $\sigma$  – поверхневий натяг розчинника,  $R$  – універсальна газова стала.

При підвищенні температури з термодинамічної точки зору стає можливим розширення інтервалу розміру частинок, які розчиняються та пере осаджуються.

Рис. 3.5. Фрактальна розмірність частинок ГФЦ (1, 4, 5), ГА (2), ГЖ (3).

Осадження відбувалося при кімнатній температурі (1-3), при 0° та 100°C.

Іншим фактором є мольний об'єм, який для оксидів зростає у ряду;  $ZrO_2 < Al_2O_3 < Fe_2O_3$ . Незважаючи на те, що внаслідок присутності на поверхні частинок гідроксильних груп (фактично, невизначеності складу неорганічної компоненти) вплив цього чинника є досить розмитим, спостерігається збільшення розміру агрегатів у цьому ряду.

Розглянемо вплив інших чинників. Дифузія не агрегованих частинок у гранулі іоніту відбувається у відповідності із законом Фіка [34]:

$$J = DgradC, \quad (3.2)$$

де  $J$  – потік не агрегованих частинок,  $D$  та  $C$  – коефіцієнт їх дифузії та концентрація відповідно, з іншої сторони, коефіцієнт дифузії визначається рівнянням Стокса-Ейнштейна [34]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (3.3)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура,  $\eta$  – динамічна в'язкість розчинника,  $r$  – радіус частинок. Сполучення рівнянь (3.1–3.3) дає:

$$J = \frac{R^2 T^2 \ln \frac{C}{C_\infty}}{6\pi\eta\beta N_m \sigma} gradC. \quad (3.4)$$

Отже, зниження температури призводить до зниження потоку не агрегованих частинок у гранулах полімеру, результатом чого є зменшення розміру частинок, які утворюються. Більш дрібні частинки утворюють сполуки з меншим мольним об'ємом.

### 3.3 Результат експериментальної перевірки отриманих іонітів

В якості прикладу на рис. 3.6-3.8 наведено вихідні криві (залежність концентрації Cr(VI) на виході з колонки ( $C$ ) від співвідношення об'ємів розчину ( $V_s$ ) та іоніту ( $V_i$ ). Перегин кривої відповідає ємності до проскоку іоніту, яку визначали за формулою (3.5)

$$\frac{(C_0 - C)V_s}{V_i} \quad (3.5)$$

де  $C_0$  – вихідна концентрація розчину за аніонами Cr(VI).

Як видно з таблиці 3.1, майже для всіх композиційних іонітів знайдена практично однакова концентрація іонів  $\text{HCrO}_4^-$  на виході з колонки, яка відповідає ємності до проскоку. При подальшому пропусканні розчину концентрація цих іонів на виході швидко зростає. Обмінна ємність до проскоку за іонами  $\text{HCrO}_4^-$  є практично однаковою і вищою у порівнянні із немодифікованим іонітом в 1.7-2.1 рази. Виключенням є композит, отриманий при підвищеній температурі: його

ємність до проскоку є вищою, ніж у матеріалів, одержаних при 298 К. Проте цей матеріал демонструє менший ступень вилучення іонів  $\text{HCrO}_4^-$ .

Рис. 3.6. Концентрація  $\text{Cr(VI)}$  на виході з колонки як функція співвідношення об'ємів розчину та іоніту. Умови модифікування: 1 – іоніт модифікований ГФЦ осадженням з 0.1 М водного розчину  $\text{ZrOCl}_2$  при 293 К, 2 – іоніт, модифікований ГФЦ осадженням з 0.1 М водного розчину  $\text{ZrOCl}_2$  при 293 К.

Рис. 3.7. Концентрація  $\text{Cr(VI)}$  на виході з колонки як функція співвідношення об'ємів розчину та іоніту, отриманого осадженням з 1 М водного розчину  $\text{ZrOCl}_2$  при 293 К. Іоніт був попередньо імпрегнований розчином  $\text{ZrOCl}_2$  (1), аміаку (2).

Рис. 3.8. Концентрація  $\text{Cr(VI)}$  на виході з колонки як функція співвідношення об'ємів розчину та іоніту. Умови модифікування: 1 – іоніт модифікований ГФЦ осадженням з 0.1 М водно-гліцеринового розчину  $\text{ZrOCl}_2$  при 293 К, 2 – вихідна смола.

Таблиця 3.1 Обмінна ємність іонітів і концентрація  $\text{HCrO}_4^-$  на виході з  
КОЛОНКИ

### 3.4 Висновки за розділом

Фрактальний аналіз синтезованих композитів показав, що величини фрактальної розмірності знаходяться у межах 2.38-2.72, а середнє значення становить 2.59. Отже, механізм осадження являє собою налипання частинок до невеликого кластеру, а лімітуючою стадією утворення частинок є дифузія.

Так як нижча швидкість потоку не агрегованих частинок у гранулах полімеру приводить до зменшення розміру утворених частинок у результуючому іоніті, а найпростішим способом зниження швидкості є зниження температури, то 1 синтезований іоніт при  $0^\circ\text{C}$  є найкращим з проаналізованих.

## 4 РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

Щодо задач очищення стічних вод, розчинів і газів, то найпростішим і найбільш раціональним методом експериментального дослідження динамічних закономірностей іонного обміну в залежності від масообмінних, гідродинамічних, гідродинамічних і, особливо, концентраційних факторів є математичне планування експерименту [25]. Перевага цього методу полягає в тому, що він не потребує інформації про механізм процесу і тому доступний навіть неспеціалістам в області іонного обміну.

### 4.1 Розрахунок процесу іонного обміну

Задача полягає в знаходженні регресійного рівняння, що підходить для достатньо точного розрахунку параметрів процесу, що досліджується, в прийнятих інтервалах зміни факторів. У якості параметрів приймається об'єм розчину, що очищується одиницею маси іоніту, тривалість фільтроциклу, робоча об'ємна ємність іоніту. У якості факторів, що підлягають вивченню, приймаються концентрація іона що сорбується, концентрація інших іонів, рН розчину, питома навантаження та інші важливі фактори, що впливають на іонний обмін і піддаються варіюванню в достатньо широких інтервалах. При виборі факторів та інтервалів їх варіювання необхідно враховувати можливі обмеження технологічного, екологічного та економічного характеру.

Попередньо обирають тип, марку та іонну форму іоніту, тип хімічної реакції і відповідний реагент, що зміщує рівновагу процесу у бажаному напрямку. Вибір проводиться шляхом вивчення і порівняння властивостей іонітів, зняття ізотерм сорбції у статичних умовах. Крім того, розраховують оптимальну довжину іонного шару з використанням модифікованих рівнянь динаміки сорбції Шилова і постановкою 2-3 дослідів різної довжини шару в динамічних умовах при заданому питомому навантаженню. На цій стадії може виявитися корисним досвід використання іонітів у водопідготовці і гідрометалургії [24].

Ступінь впливу на очистку стічних вод масообмінних і гідравлічних акторів визначається в кінцевому рахунку властивостями іоніту і іонного шару і тому достатньо надійно може бути визначена на стадії розробки процесу і в подальшому – на стадії впровадження – не потребує уточнення. Цього неможна сказати про визначення впливу концентраційних факторів, що являє основну складність при розробці та реалізації процесів очистки стічних вод та газів. Склад стічних вод та газів різноманітний і непостійний. Він змінюється як протягом доби у порівняно невеликому інтервалі в залежності від багатьох факторів технологічного характеру, так і на протязі років в залежності від розвитку виробництва. Від стадії розробки та проектування процесу очистки, заснованих на дослідженні реальних стічних вод з дуже наближеним обліком можливих у подальшому змінами їх складу, до стадії впровадження у виробництво проходить декілька років. Отже, включення у склад початкових даних для проектування і технологічний регламент процесу очистки простого і достатньо точного математичного рівняння, що враховує зміну складу стічних вод у достатньо широких інтервалах, дає робітникам підприємства, де впроваджується процес, надійний інструмент для уточнення технологічних параметрів процесу у зв'язку зі зміненям складом очищуємого середовища. У цьому перевага методу планування експерименту перед всіма іншими методами розрахунку динамічних іонообмінних процесів.

#### **4.2 Отримання регресійної моделі процесу іонного обміну**

За рівняннями регресії, отриманими при плануванні експерименту, можуть бути побудовані вихідні криві сорбції іонів при будь-яких значеннях концентрації усіх домішок у досліджуваних інтервалах їх варіювання. Для цього необхідно мати декілька рівнянь, що описують залежність об'єму води, очищеної на іоніті до різноманітних залишкових концентрацій досліджуваного іону (три-чотири точки на ділянці підйому кривої сорбції), від концентраційних та інших факторів процесу. За цими регресійними рівняннями знаходять значення об'єму очищеної води, що відповідає різним залишковим концентраціям іону, для будь-якого

складу стічної води, а потім наносять на графік залежності концентрації іонів у фільтрі від об'єму пропущеного розчину. Нанесені таким чином 3-4 точки сполучають лінією і отримують вихідну криву сорбції іону. Методика достатньо проста і не потребує використання ЕОМ [26].

Якщо взяти у якості факторів варіювання концентрації коіонів, здатних до комплексоутворення чи іншої хімічної взаємодії із сорбційним іоном, то за отриманими регресійними рівняннями можна оцінити ступінь впливу цих реакцій на здатність іона до сорбції, тобто фактично можна отримати математичний запис впливу хімічних реакцій на іонний обмін.

Поміж знаходження рівнянь для розрахунку і опису процесу методом планування експерименту можна оптимізувати процес, тобто знайти екстремальні значення шуканих функцій. Для цього зазвичай використовують метод крутого сходження і симплексний метод [27].

Практичний інтерес при розрахунку процесів іонного обміну представляє вивчення початку проскоку іонів  $\text{HCrO}_4^-$ , а також початок проскоку іонів жорсткості. Тобто завданням є отримання математичної моделі, яка показує залежність моменту проскоку від початкових концентрацій іонів металів на витрати розчину. Запишемо ці фактори у вигляді таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Фактори іонного обміну

У ході розв'язання цієї задачі буде знайдено вигляд залежності для полімерного іоніту. Так як ця залежність може бути нелінійною, тому модель будемо шукати у вигляді поліному другого порядку виду:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 \quad (4.1)$$

де  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  та  $x_4$  – концентрація іонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  та витрата розчину відповідно. Для отримання коефіцієнтів моделі використано трьохрівневий план експерименту (табл. 4.2). [25]

Таблиця 4.2 – Трьохрівневий план експерименту

Даний план експерименту передбачає проведення 18-ти експериментів без паралельних дослідів. Кожен фактор приймає значення на трьох рівнях: від'ємний, нульовий та додатній.

Для одержання моделі було проведено ряд експериментів згідно плану (табл. 4.2) і отримано такі результати (табл. 4.3).

Для зведення значень усіх факторів до однакової безрозмірної шкали виконано кодування факторів за формулою [28]:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i}, \quad (4.2)$$

де  $x_i$  – кодоване значення  $i$ -го фактора;  $X_i$  – натуральне значення  $i$ -го фактора.

Таблиця 4.3 – Результати експерименту для органо-неорганічного іоніту

Значення коефіцієнтів знайдено за допомогою МНК у матричній формі:

$$B = (X^T X)^{-1} (X^T Y), \quad (4.3)$$

де  $B$  – матриця-стовпець коефіцієнтів моделі;  $X$  – розширена матриця плану експерименту;  $Y$  – матриця-стовпець значень вихідної змінної. Розрахунки коефіцієнтів, виконані у програмному модулі в Excel.

### 4.3 Програмний модуль

Був розроблений програмний модуль в Visual Basic for Applications для розрахунку регресійної моделі і її оптимізації. Програма написана в межах Excel і підтримує лише трьохрівневий план експерименту (4.2), проте значення факторів можливо змінити, тому можливе використання для інших цілей, проте тестування такої можливості не проводилося. Зовнішній вигляд програми можливо побачити на рис. 4.1 і рис. 4.2.

Рис. 4.1 Вигляд листа до виклику програми



Рис. 4.2 Головне вікно програми

В таблицю треба ввести рівні фактора і інтервал варіювання. Кнопка на листі Excel викликає вікно яке видно на рисунку 4.2. Далі необхідно натиснути кнопку «установлення» і програма розрахує 18 точок для експерименту з умовами, і видасть таблицю подібну до 4.3, в яку треба ввести результати експерименту. За допомогою кнопки «розрахувати модель» програма розрахує модель і регресійне рівняння буде виведене посередині. Окрім коефіцієнтів моделі буде також автоматично перевірена адекватність моделі за допомогою порівняння дисперсій відтворюваності та дисперсії адекватності.

При натиску на кнопку «оптимізувати» буде відкрите нове вікно, в якому буде написане оптимальне значення та координати цієї точки. Ці результати також можливо вивести на лист Excel для більш зручної подальшої роботи з ними.

Рис. 4.3 Знаходження оптимального значення

В таблицях 4.4-4.6 наведені матриці по яким розраховуються коефіцієнти.

Таблиця 4.4 – Розширена матриця  $X$  плану експерименту

Таблиця 4.5 – Інформаційна матриця  $X^T X$  плану експерименту

Таблиця 4.6 – Дисперсійна матриця  $(X^T X)^{-1}$  плану експерименту

#### **4.4 Розрахунок коефіцієнтів регресійних моделей**

##### **4.4.1 Отримання моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від хрому**

Отже, вигляд математичної моделі, що описує залежність зміни величини ємності до проскоку від початкових концентрацій іонів металів та витрати потоку, для органо-неорганічного іоніту має вигляд:

Рис. 4.4 Розрахунок моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від хрому

Порівняння експериментальних та розрахункових даних наведено у табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Порівняння результатів експерименту та розрахунку

#### **4.4.2 Отримання моделі для полімерного іоніту при очищенні води від хрому**

Для порівняння ефективності модифікованого іоніту було повторено серію експериментів згідно плану (табл. 4.2) і отримано наступні результати (табл. 4.8). Необхідність повторення саме цієї серії експериментів полягає в необхідності порівняння двох отриманих моделей.

Таблиця 4.8 – Результати експерименту для полімерного іоніту

Розрахунки коефіцієнтів, виконані у програмному модулі в Excel рис 4.5.

Рис 4.5 Розрахунок моделі для полімерного іоніту при очищенні води від хрому

Порівняння експериментальних даних і розрахованих за моделлю наведене у таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – Порівняння результатів експерименту та розрахунку

#### **4.4.3 Отримання моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від міді**

Також був оброблений масив даних, в якому проводилося очищення розчину від іонів іншого металу, а саме міді. Так як експеримент проводився лише з полімерним іонітом, і не за планом (табл. 4.2), були додатково проведені

експерименти з органо-неорганічним іонітом, і в точках яких не вистачало значень. Отримані результати наведено у таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Результати експерименту для органо-неорганічного іоніту

Розрахунки коефіцієнтів, виконані у програмному модулі в Excel, наведені на рис 4.6.

Рис 4.6 Розрахунок моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від міді

Порівняння експериментальних та розрахункових даних наведено у табл. 4.11.

Таблиця 4.11 – Порівняння результатів експерименту та розрахунку

#### **4.4.4 Отримання моделі для полімерного іоніту при очищенні води від міді**

Для порівняння ефективності модифікованого іоніту було повторено серію експериментів згідно плану (табл. 4.2) і отримано наступні результати (табл. 4.12).

Розрахунки коефіцієнтів, виконані у програмному модулі в Excel, наведені на рис 4.7.

Рис 4.7 Розрахунок моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від міді

Таблиця 4.12 – Результати експерименту для полімерного іоніту

Таблиця 4.13 – Порівняння результатів експерименту та розрахунку

Порівняння експериментальних та розрахункових даних наведено у табл. 4.13.

## 4.5 Графічний аналіз отриманих даних

### 4.5.1 Аналіз моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від хрому

Проводився експеримент за таких початкових умов (експеримент № 1):

1. Склад розчину:
  - 1.1. Концентрація іонів  $[Cl^-] = 1,35$  ммоль/л
  - 1.2. Концентрація іонів  $[SO_4^{2-}] = 0,45$  ммоль/л
  - 1.3. Концентрація іонів  $[HCrO_4^-] = 1,95$  ммоль/л
2. Витрата потоку:  $\nu = 30$  мл/хв

За результатами експерименту було отримано такі дані (табл. 4.14):

Таблиця 4.14 – Результати експерименту

Графік зміни концентрації іонів хрому зображено на рис. 4.8.

Рисунок 4.8 – Графік зміни концентрації іонів  $HCrO_4^-$

За допомогою формули (4.2) для кодування факторів знайдемо кодовані значення для концентрацій та швидкості. Отримаємо:

$$\begin{cases} x_1 = \frac{1,3625 - 1,25}{0,75} = -0,15 \\ x_2 = \frac{0,4375 - 0,62}{0,37} = -0,5 \\ x_3 = \frac{1,9525 - 1,05}{0,95} = 0,95 \\ x_4 = \frac{30 - 17,5}{12,5} = 1 \end{cases} \quad (4.8)$$

Підставивши ці значення у формулу (3.4) отримаємо:

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4) = 1415,23 \quad (4.9)$$

Порівнявши це значення з графіком (рис. 4.1), можна зробити висновок про те, що розрахована за формулою (4.4) ємність до проскоку відповідає графіку,

адже приблизно з точки 1400 мл починається крутий підйом кривої, що свідчить про досягнення ємності до проскоку.

#### 4.5.2 Аналіз моделі для полімерного іоніту при очищенні води від хрому

Проводився експеримент за таких початкових умов (експеримент № 2):

1. Склад розчину:

1.1. Концентрація іонів  $[Cl^-] = 0,875$  ммоль/л

1.2. Концентрація іонів  $[SO_4^{2-}] = 0,8125$  ммоль/л

1.3. Концентрація іонів  $[HCrO_4^-] = 1,05$  ммоль/л

2. Витрата потоку:  $v = 23,75$  мл/хв

За результатами експерименту було отримано такі дані (табл. 4.15):

Таблиця 4.15– Результати експерименту

Графік зміни концентрації іонів хрому зображено на рис. 4.9.

Рисунок 4.9 – Графік зміни концентрації іонів  $HCrO_4^-$

За допомогою формули (4.2) для кодування факторів знайдемо кодовані значення для концентрацій та швидкості. Отримаємо:

$$\begin{cases} x_1 = \frac{0,875 - 1,25}{0,75} = -0,5 \\ x_2 = \frac{0,8125 - 0,62}{0,37} = 0,5 \\ x_3 = \frac{1,05 - 1,05}{0,95} = 0 \\ x_4 = \frac{23,75 - 17,5}{12,5} = 0,5 \end{cases} \quad (4.10)$$

Підставивши ці значення у формулу (4.5) отримаємо:

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4) = 1513,33 \quad (4.11)$$

Порівнявши це значення з графіком (рис. 4.2), можна зробити висновок про те, що розрахована за формулою (4.5) ємність до проскоку відповідає графіку,

адже приблизно з точки 1500 мл починається крутий підйом кривої, що свідчить про досягнення ємності до проскоку.

### 4.5.3 Аналіз моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні води від міді

Проводився експеримент за таких початкових умов (експеримент № 3):

1. Склад розчину:

1.1. Концентрація іонів  $[Ca^{2+}] = 1,25$  ммоль/л

1.2. Концентрація іонів  $[Mg^{2+}] = 0,72$  ммоль/л

1.3. Концентрація іонів  $[Cu^{2+}] = 0,81$  ммоль/л

2. Витрата потоку:  $\nu = 30$  мл/хв

За результатами експерименту було отримано такі дані (табл. 4.16):

Таблиця 4.16 – Результати експерименту

Графік зміни концентрації іонів міді зображено на рис. 4.10.

Рисунок 4.10 – Графік зміни концентрації іонів  $Cu^{2+}$

За допомогою формули (4.2) для кодування факторів знайдемо кодовані значення для концентрацій та швидкості. Отримаємо:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 = \frac{1,25 - 1,25}{0,75} = 0 \\ x_2 = \frac{0,72 - 0,62}{0,37} = -0,255 \\ x_3 = \frac{0,81 - 1,05}{0,95} = -0,245 \\ x_4 = \frac{30 - 17,5}{12,5} = 1 \end{array} \right. \quad (4.12)$$

Підставивши ці значення у формулу (4.6) отримаємо:

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4) = 902,76 \quad (4.13)$$

Порівнявши це значення з графіком (рис. 4.3), можна зробити висновок про те, що розрахована за формулою (4.6) ємність до проскоку відповідає графіку,

адже приблизно з точки 900 мл починається крутий підйом кривої, що свідчить про досягнення ємності до проскоку.

#### **4.4.4 Аналіз моделі для полімерного іоніту при очищенні води від міді**

Проводився експеримент за таких початкових умов (експеримент № 4):

1. Склад розчину:

1.1. Концентрація іонів  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,5$  ммоль/л

1.2. Концентрація іонів  $[\text{Mg}^{2+}] = 0,625$  ммоль/л

1.3. Концентрація іонів  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1$  ммоль/л

2. Витрата потоку:  $\nu = 23,75$  мл/хв

За результатами експерименту було отримано такі дані (табл. 4.17):

Таблиця 4.17 – Результати експерименту

Графік зміни концентрації іонів міді зображено на рис. 4.11.

Рисунок 4.11 – Графік зміни концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$

За допомогою формули (4.2) для кодування факторів знайдемо кодовані значення для концентрацій та швидкості. Отримаємо:

$$\begin{cases} x_1 = \frac{1,51 - 1,25}{0,75} = 0,35 \\ x_2 = \frac{0,62 - 0,62}{0,37} = 0 \\ x_3 = \frac{0,1 - 1,05}{0,95} = -1 \\ x_4 = \frac{23,75 - 17,5}{12,5} = 0,5 \end{cases} \quad (4.14)$$

Підставивши ці значення у формулу (4.7) отримаємо:

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4) = 875,05 \quad (4.15)$$

Порівнявши це значення з графіком (рис. 4.4), можна зробити висновок про те, що розрахована за формулою (4.7) ємність до проскоку відповідає графіку, адже приблизно з точки 900 мл починається крутий підйом кривої, що свідчить про досягнення ємності до проскоку.

## 4.6 Оптимізація за отриманими моделями

Знайдемо значення концентрацій іонів металів у розчині та витрати потоку, за яких буде спостерігатись максимальна ємність до проскоку при очищенні води від іонів хрому та нікелю.

### 4.6.1 Модель органо-неорганічного іоніту при очищенні води від хрому

Як було вказано вище, приймемо, що  $[\text{Cl}^-]$  (концентрація іонів кальцію у розчині) –  $x_1$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  (концентрація іонів магнію у розчині) –  $x_2$ ,  $[\text{HCrO}_4]$  (концентрація іонів хрому у розчині) –  $x_3$ ,  $v$  (витрата розчину) –  $x_4$ .



Для того, щоб знайти максимум функції наведеній на рис. 4.4 запишемо обмеження, які накладаються на фактори:

$$\begin{cases} -1 \leq x_1 \leq 1 \\ -1 \leq x_2 \leq 1 \\ -1 \leq x_3 \leq 1 \\ -1 \leq x_4 \leq 1 \end{cases} \quad (4.16)$$

Розрахуємо максимум функції за нашими обмеженнями за допомогою програмного модуля в Excel.

Рис. 4.12 – Оптимізація органо-неорганічного іоніту при очищенні води від хрому

На рис. 4.12 видно, що оптимальне (максимальне) значення цільової функції дорівнює приблизно 2160 за умови, що  $x_1 = -1$ ;  $x_2 = 1$ ;  $x_3 = 1$ ;  $x_4 = -1$ . Якщо кодовані значення факторів перевести у натуральний вигляд за (4.2), то розв'язок задачі оптимізації запишеться таким чином: при значенні концентрації  $[Cl^-] = 0,5$  ммоль/л;  $[SO_4^{2-}] = 1$  ммоль/л;  $[HCrO_4^-] = 2$  ммоль/л; витраті  $v = 5$  мл/хв можна ефективно очистити 2160 мл розчину від іонів  $HCrO_4^-$  та іонів жорсткості до настання проскоку. Після очищення даного об'єму розчину процес іонообміну не буде відбуватися так само інтенсивно, а у кінцевому розчині буде спостерігатися різке збільшення іонів металів.

#### 4.6.2 Модель полімерного іоніту при очищенні води від хрому

Прийmemo, що  $[Cl^-]$  (концентрація іонів кальцію у розчині) –  $x_1$ ,  $[SO_4^{2-}]$  (концентрація іонів магнію у розчині) –  $x_2$ ,  $[HCrO_4^-]$  (концентрація іонів хрому у розчині) –  $x_3$ ,  $v$  (витрата розчину) –  $x_4$ .

Для того, щоб знайти максимум функції наведеній на рис 4.5 запишемо обмеження, які накладаються на фактори:

$$\begin{cases} -1 \leq x_1 \leq 1 \\ -1 \leq x_2 \leq 1 \\ -1 \leq x_3 \leq 1 \\ -1 \leq x_4 \leq 1 \end{cases} \quad (4.17)$$

Розрахуємо максимум функції за нашими обмеженнями за допомогою програмного модуля в Excel.

Рисунок 4.13 – Оптимізація полімерного іоніту при очищенні води від хрому

Отже, на рис. 4.13 видно, що оптимальне (максимальне) значення цільової функції дорівнює приблизно 1956 за умови, що  $x_1 = -1$ ;  $x_2 = 1$ ;  $x_3 = 1$ ;  $x_4 = -1$ . Якщо кодовані значення факторів перевести у натуральний вигляд за (4.2), то розв'язок задачі оптимізації запишеться таким чином: при значенні концентрації  $[\text{Cl}^-] = 0,5$  ммоль/л;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1$  ммоль/л;  $[\text{HCrO}_4^-] = 2$  ммоль/л; витраті  $v = 5$  мл/хв можна ефективно очистити 1956 мл розчину від іонів  $\text{HCrO}_4^-$  та іонів жорсткості до настання проскоку. Після очищення даного об'єму розчину процес іонообміну не буде відбуватися так само інтенсивно, а у кінцевому розчині буде спостерігатися різке збільшення іонів металів.

#### 4.6.3 Модель органо-неорганічного іоніту при очищенні води від міді

Прийmemo, що  $[\text{Ca}^{2+}]$  (концентрація іонів кальцію у розчині) –  $x_1$ ,  $[\text{Mg}^{2+}]$  (концентрація іонів магнію у розчині) –  $x_2$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]$  (концентрація іонів нікелю у розчині) –  $x_3$ ,  $v$  (витрата розчину) –  $x_4$ .

Для того, щоб знайти максимум функції зображеної на рис 4.6 запишемо обмеження, які накладаються на фактори:

$$\begin{cases} -1 \leq x_1 \leq 1 \\ -1 \leq x_2 \leq 1 \\ -1 \leq x_3 \leq 1 \\ -1 \leq x_4 \leq 1 \end{cases} \quad (4.18)$$

Розрахуємо максимум функції за нашими обмеженнями за допомогою програмного модуля в Excel.

Рисунок 4.14 – Оптимізація органо-неорганічного іоніту при очищенні води від міді

Отже, на рис. 4.14 видно, що оптимальне (максимальне) значення цільової функції дорівнює приблизно 1292 за умови, що  $x_1 = -1$ ;  $x_2 = 1$ ;  $x_3 = 1$ ;  $x_4 = -1$ . Якщо кодовані значення факторів перевести у натуральний вигляд за (4.2), то розв'язок задачі оптимізації запишеться таким чином: при значенні концентрації  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,5$  ммоль/л;  $[\text{Mg}^{2+}] = 1$  ммоль/л;  $[\text{Cu}^{2+}] = 2$  ммоль/л; витраті  $\nu = 5$  мл/хв можна ефективно очистити 1292 мл розчину від іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та іонів жорсткості до настання проскоку. Після очищення даного об'єму розчину процес іонообміну не буде відбуватися так само інтенсивно, а у кінцевому розчині буде спостерігатися різке збільшення іонів металів.

#### 4.6.4 Модель полімерного іоніту при очищенні води від міді

Прийmemo, що  $[\text{Ca}^{2+}]$  (концентрація іонів кальцію у розчині) –  $x_1$ ,  $[\text{Mg}^{2+}]$  (концентрація іонів магнію у розчині) –  $x_2$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]$  (концентрація іонів нікелю у розчині) –  $x_3$ ,  $\nu$  (витрата розчину) –  $x_4$ .

Для того, щоб знайти максимум функції зображеної на рис. 4.7 запишемо обмеження, які накладаються на фактори:

$$\begin{cases} -1 \leq x_1 \leq 1 \\ -1 \leq x_2 \leq 1 \\ -1 \leq x_3 \leq 1 \\ -1 \leq x_4 \leq 1 \end{cases} \quad (4.19)$$

Розрахуємо максимум функції за нашими обмеженнями за допомогою програмного модуля в Excel.

#### Рисунок 4.15 – Оптимізація полімерного іоніту при очищенні води від міді

Отже, на рис. 4.15 видно, що оптимальне (максимальне) значення цільової функції дорівнює приблизно 1199 за умови, що  $x_1 = -1$ ;  $x_2 = 1$ ;  $x_3 = 1$ ;  $x_4 = -1$ . Якщо кодовані значення факторів перевести у натуральний вигляд за (4.2), то розв'язок задачі оптимізації запишеться таким чином: при значенні концентрації  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,5$  ммоль/л;  $[\text{Mg}^{2+}] = 1$  ммоль/л;  $[\text{Cu}^{2+}] = 2$  ммоль/л; витраті  $\nu = 5$  мл/хв можна ефективно очистити 1292 мл розчину від іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та іонів жорсткості до

настання проскоку, що є на 512 мл більше, ніж в найвищій точці яка була отримана при практичному досліді. Після очищення даного об'єму розчину процес іонообміну не буде відбуватися так само інтенсивно, а у кінцевому розчині буде спостерігатися різке збільшення іонів металів.

#### **4.7 Висновки за розділом**

У даному розділі було виконано планування експерименту для знаходження моделі, які б дали можливість описати, яким чином змінюється ємність до проскоку іоніту від початкових умов. Тобто необхідно було знайти математичну залежність, яка показує, яка кількість розчину може бути очищена від іонів металів тим чи іншим іонітом до проскоку.

У ході оптимізації отриманих моделей наведених на рис 4.4-4.7 виявилось, що за допомогою модифікованого іоніту можливо очистити приблизно на 6% більше розчину, ніж за допомогою полімерного за оптимальних умов.

## ВИСНОВКИ

Отже, в межах магістерської роботи було виконано наступне:

- Проведено синтез органо-неорганічних іонітів за різних умов.
- За допомогою комп'ютерної програми Gwyddion було проведено їх фрактальний аналіз для дослідження механізму утворення композитів і визначення умов при яких модифікований іоніт має кращі властивості. Аналіз показав що за нижчої температури можливо досягти кращого результату.
- Досліджено закономірності процесів іонного обміну на прикладі поглинання іонів  $\text{HCrO}_4^-$ , визначені фактори, що впливають на цей процес та розроблено трьохрівневий план експерименту.
- Було розроблено програмний модуль для розрахунку коефіцієнтів регресійних моделей та оптимізації процесу іонного обміну.
- Розроблено регресійні математичні моделі, що описують залежність зміни ємності до проскоку від початкових умов, для органо-неорганічного та полімерного іонітів при очищенні розчину від іонів хрому ( $\text{HCrO}_4^-$ ) та іонів міді ( $\text{Cu}^{2+}$ ).
- Моделі для органо-неорганічного іоніту при очищенні від іонів хрому та міді, відповідно, мають вигляд:

$$y = 320 - 15.3x_1 + 7.62x_2 + 3.04x_3 - 358.21x_4 - 106.34x_1x_2 - 65.3x_1x_3 - 85.92x_1x_4 - 13.01x_2x_3 - 156.13x_2x_4 - 237.59x_3x_4 - 160.48x_1^2 + 81.19x_2^2 + 412.86x_3^2 + 137.86x_4^2$$

$$y = 220 - 24.17x_1 - 12.5x_2 - 27.71x_3 - 167.29x_4 - 71.67x_1x_2 - 40.94x_1x_3 - 44.9x_1x_4 - 28.02x_2x_3 - 84.48x_2x_4 - 115x_3x_4 - 126.67x_1^2 + 95x_2^2 + 231.67x_3^2 - 1.67x_4^2$$

- Проведено експериментальну перевірку отриманих моделей. Експеримент показав що розрахунки за моделлю співпадають з реальними значеннями.
- Виконано оптимізацію процесу іонного обміну для визначення того, наскільки більше можливо очистити води за оптимальних умов. Показано, що у випадку очищення від іонів хрому можливо очистити 2160 мл, а у випадку з іонами міді 1291 мл.

**ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ**

1. Гельферих, Ф. Иониты [Текст] / Ф. Гельферих. – М.: ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, 1962. – 492 с.
2. Аширов, А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов [Текст] / А. Аширов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.
3. Сенявин, М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ [Текст] / М. М. Сенявин. – М.: Химия, 1980. – 272 с.
4. Spellman, F. R. Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations [Text] / F. R. Spellman // CRC Press, Boca Raton. – 2009. – 521 p.
5. Dreizin, Y. Integrating large scale seawater desalination plants within Israel's water supply system [Text] / Y. Dreizin, A. Tenne, D. Hoffman // Desalination. – 2008. – V. 220. – P. 132–149.
6. Al-Enezi, G. Ion exchange extraction of heavy metals from wastewater sludges [Text] / G. Al-Enezi, M. Hamoda, N. Fawzi // J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng. – 2004. – V. 39. – P. 455–464.
7. Hubicki, Z. Application of Ion Exchange Methods in Recovery of Pd(II) Ions [Text] / Z. Hubicki, M. Wawrzekiewicz, A. Wowicz // Chem. Anal. (Warsaw). – 2008. – V. 53. – 759 p.
8. Kammerer, J. Adsorption and ion exchange: basic principles and their application in food processing [Text] / J. Kammerer, R. Carle, DR. Kammerer // J Agric Food Chem. – 2001. – V. 59. – P. 22–42.
9. Korkisch, J. Handbook of Ion Exchange Resins [Text] / J. Korkisch // CRC Press, Boca Raton. – 1998. – V. 6. – 352 p.
10. Helfferich, F. Ion Exchange [Text] / Fridrich Helfferich. – New York, USA : Dover, 1995. – P. 250–322, 339–420.
11. Lin, S.H. Chromic acid recovery from waste acid solution by an ion exchange process: equilibrium and column ion exchange modeling [Text] / S.H. Lin, C.D. Kiang // Chemical Engineering Journal. – 2003. – V. 92. – P. 193–199.

12. Salem, B.S. Fixed-bed ion exchange columns operating under non-equilibrium conditions: Estimation of mass transfer properties via non-equilibrium modeling [Text] / B.S. Salem, A.S. Asli, R.O. Ahmet // *Reactive & Functional Polymers*. – 2007. – V. 67. – P. 1540–1547.

13. Дзязько, Ю.С. Кинетика обмена  $\text{Ni}^{2+}$  на гибридных органо-неорганических ионитах: влияние пористой структуры полимера [Текст] / Ю.С. Дзязько, Л.Н. Пономарева, Ю.М. Вольфович, В.Е. Сосенкин // *Журн. физ. химии*. – 2012. – Т. 86, № 6. – С. 1019-1025.

14. Dzyazko, Yu. S. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties [Text] / Yu.S. Dzyazko, L.N. Ponomaryova, Yu. M. Volkovich, V.V. Trachevskii, A. V. Palchik // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – V. 198. – P. 55-62.

15. Дзязько, Ю.С. Органо-неорганические иониты для извлечения токсичных примесей из водных растворов [Текст] / Ю.С. Дзязько, Л.Н. Пономарева, В.Н. Беляков, Ю.М. Вольфович, В.Е. Сосенкин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2012. – Т. 12, № 4. – С. 554-562.

16. Дзязько, Ю.С. Взаимодействие сорбированных ионов  $\text{Ni(II)}$  с аморфным гидрофосфатом циркония [Текст] / Ю.С. Дзязько, В.В. Трачевский, Л.М. Рождественская, С.Л. Василюк, В.Н. Беляков // *Журн. физ. химии*. – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 857-862.

17. Srivastava, V. Ch. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash [Text] / V.Ch. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra // *Chem. Eng. Proc.: Process Intensification*. – 2009. – V. 48, N 1. – P. 370–379.

18. Афонин, Г. Г. Моделирование обмена  $\text{Ni}^{2+}$  на сильнокислотной ионообменной смоле и органо-неорганическом ионите [Текст] / Г. Г. Афонин, Ю. А. Безносик, Ю. С. Дзязько, Л. Н. Пономарева // *Технологический аудит и резервы производства*. – 2015. – № 2/4(22). – с. 63-67. – ISSN 2226-3780.

19. Афонин, Г. Г. Моделирование ионного обмена  $\text{Ni}^{2+}$  на сильнокислотной ионообменной смоле [Текст] / Г. Г. Афонин, Ю. А. Безносик,

Ю. С. Дзязько // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015. – 2015. – том 2 – с. 47-48.

20. Афонин, Г. Г. Ионный обмен на полимерных и органо\_неорганических ионитах. Моделирование процесса извлечения ионов Ni(II) из комбинированных растворов [Текст] / Г. Г. Афонин, Ю. А. Безносик, Ю. С. Дзязько // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні». – Київ, 13 – 15 травня 2015. – 2015. – с.18. – ISBN 978-966-02-7570-6.

21. Афонин, Г. Г. Моделирование процесса извлечения ионов никеля из комбинированных растворов [Текст] / Г. Г. Афонин, Ю. А. Безносик, Ю. С. Дзязько, Л. Н. Пономарева // Міжнародна наукова конференція «Сучасні проблеми науки і технологій в умовах забезпечення сталого розвитку економіки – MPST-I-2015», Черкаси – Миргород, 20 - 24 квітня 2015 р. – с. 169-173. – ISBN 978-966-8645-78.

22. Бродский, В. З. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей [Текст]: справочное издание / Бродский В.З., Бродский Л.И., Голикова Т.И. – М.: Металлургия, 1982. – 753 с.

23. Статюха, Г. О. Вступ до планування оптимального експерименту [Текст]: навч. посіб. / Г. О. Статюха, Д. М. Складанний, О. С. Бондаренко. – К.: НТУУ «КПІ», 2011. – 124с. – Бібліогр.: с. 117. – 300 пр.

24. Вознесенский, В. А. Принятие решений по статистическим моделям: [Текст]: учеб. пособие для студ. / В. А. Вознесенский, А. Ф. Ковальчук. – М.: Статистика, 1978. – 192 с.

25. Вознесенский, В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях [Текст] / В. А. Вознесенский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 263 с.

26. Вознесенский, В. А. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ: учеб. для студ. вузов [Текст] / В. А.



Вознесенский, Т. В. Ляшенко, Б. Л. Огарков; под ред. В. А. Вознесенского. – К.: Высшая школа, 1989. – 324 с.

27. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии [Текст]: учеб. пособие для студ. хим.-технол. спец. вузов / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – 2-е изд. – М.: Высш. школа, 1985. – 529 с.

28. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий [Текст]: учеб. пособие / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 280 с.

29. Рузинов, Л. П. Планирование эксперимента в химии и химической технологии [Текст]: учеб. пособие для студ. хим.-технол. спец. вузов / Л. П. Рузинов, Р. И. Слободчикова. – М.: Химия, 1980. – 280 с.

30. Брановицька, С. В. Обчислювальна математика та програмування. Ч. 1. Обчислювальна математика в хімії та хімічній технології [Текст]: навч. посіб. для студ. хім.-технол. спец. вузів / С. В. Брановицька, Р. Б. Медведєв, Ю. Я. Фіалков. – К.: ІВУ «Політехніка», НТУУ «КПІ» 2005. – с.: іл. Библиогр. с. – ISBN 966-622-162-4.

31. Douketis C., Wang Z., Haslett T. L., Moskovits M.: Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy. – V. 51, N 16. – 1995 – P. 51

32. Put Van, Vertes A., Wegrzynek D., Treiger B., Grieken R. Van: Quantitative characterization of individual particle surfaces by fractal analysis of scanning electron microscope images. Fresenius J Analen Chem – 1994 – P. 440-447.

33. Gwyddion - Free SPM data analysis software. (2008) Czech Metrology Institute, Brno. <http://gwyddion.net>.

34. Myerson A.S. Handbook of Industrial Crystallization. – Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002. – 329 p

35. Супруненко, К.С. Дослідження функціональних властивостей органо-неорганічних іонітів. [Текст] // К.С.Супруненко, О.О.Квітка, Ю.С.Дзязько, Е.О.Куделко, А.С.Руденко // VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та

молодих вчених з хімії та хімічної технології – Київ, ХТФ, 20-22 квітня 2016. – Київ, 2016. с. 228.

36. Супруненко, К.С. Модифицирование анионообменной смолы наночастицами гидратированного диоксида циркония [Текст] / К.С.Супруненко, Ю.С.Дзязько, А.А.Квитка // 36. тез VII Міжн. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 27-29 квітня 2015 р. м. Дніпропетровськ, том 1, с.108.

37. Супруненко, К.С. Стабилизация неагрегированных наночастиц гидратированного диоксида циркония в анионообменной смоле [Текст] / К.С.Супруненко, Ю.С.Дзязько, А.А.Квитка // 36. праць Всеукр. конф. з міжн. участю, присвяченої 85-річчю з дня народження акад. НАНУ О.О.Чуйка «Хімія, фізика та технологія поверхні», 13-15 травня 2015, м Київ, – с.193.

38. Suprunenko, K. Modification of the anion-exchange resin with nanopartycles of hydrated zirconium dioxide The use of multi-agent systems to reduce environmental impact [Text] / K.Suprunenko, O.Kvitka, Yu.Dzyazko, O.Rudenko, K.Kudelko and L.Bugaieva // 43<sup>nd</sup> International Conf. of SSCHE, May 23-27, 2016 – Tatranske Matliare, Slovak Republic, – p.53.

39. Супруненко, К.С. Компьютерні технології для встановлення механізму формування частинок гідратованих оксидів металів у полімерній іонообмінній матриці [Текст] / К.С.Супруненко, О.О.Квітка, К.О.Куделко, Ю.С.Дзязько, О.С.Руденко // «Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку – КМХТ-2016: Збірник наукових статей П'ятої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Київ, 18-20 травня 2016 р. – К.: НТУУ «КПІ», 2016. – с. 207-212

40. Супруненко, К.С. Установление закономерностей осаждения наночастиц гидратированных оксидов металлов в анионообменной смоле [Текст] / К.С.Супруненко, А.А.Квитка, Е.О.Куделко, Ю.С.Дзязько, А.С.Руденко // Технологический аудит и резервы производства 2016, №3 (29).