

УДК 544.726+661.183.123.2

Л.Н.Пономарева, Ю.С.Дзязько, Л.М.Рождественская, В.Н.Беляков

**ЭЛЕКТРОДЕИОНИЗАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Ni²⁺
С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ**

Модифицированием сильнокислотной слабосшитой гелевой смолы аморфным гидрофосфатом циркония синтезированы нанокпозиционные органо-неорганические иониты. Установлено, что нанокпозиции содержат как единичные, так и агрегированные наночастицы неорганического компонента. Исследована возможность использования полученного композита для электрохимически стимулированных процессов извлечения ионов никеля из растворов низкой концентрации в присутствии солевого фона ионов жесткости. Определено влияние условий процесса на количественную оценку электропереноса ионов никеля в камеру концентрирования. Показано, что транспорт ионов осуществляется через фазу ионита в условиях низкой скорости подачи раствора и концентрации токсичного иона до 0.7 моль·м⁻³.

ВВЕДЕНИЕ. Необходимость доочистки стоков процессов никелирования с низкой концентрацией токсичного компонента (до 1 г/л) до уровня предельно допустимых значений (0.5—2 мг/л) — актуальная задача [1]. В настоящее время с целью ее решения большое внимание уделяется созданию комбинированных схем существующих методов, например, ионного обмена и электродиализа (электродеионизация) [2]. Для осуществления процесса электродеионизации (ЭДИ) в камере обессоливания электродиализационной ячейки располагается ионообменный материал (ИОМ), отделенный от электродных камер ионообменными мембранами. При пропускании очищаемого раствора через слой ИОМ в проточном режиме одновременно происходит поглощение ионов никеля ионитом и перемещение сорбированных ионов в камеру концентрирования под действием электрического поля. Одним из основных критериев успешного применения метода ЭДИ для извлечения токсичных двухзарядных ионов из растворов является использование в камере обессоливания соответствующих ИОМ, характеризующихся не только химической стабильностью, но и значительной обменной емкостью, селективностью, а также высокой подвижностью сорбированных ионов [3—7]. Эти критерии выбора материалов определяются, в основном, миграционной составляющей уравнения Нернста—Планка:

$$\bar{N}_{\text{cat}} = zF\bar{D}_{\text{cat}}\bar{C}_{\text{cat}} \text{grad}E/RT,$$

здесь $\text{grad}E$ — падение напряжения в слое ионита [8].

В предыдущих исследованиях было показано, что наилучшие результаты очистки растворов, содержащих до 100 мг/л ионов никеля, могут быть достигнуты при использовании механической смеси селективного высокогидратированного неорганического ионита на основе гидрофосфата циркония и сильнокислотного сульфокатионита с низким содержанием сшивающего агента [3]. Применение селективного неорганического ионита в ЭДИ-аппаратах требует постоянного контроля кислотности среды. Присутствие в ионообменной смеси сильнокислотного катионита поддерживает кислотный баланс и высокую скорость переноса ионов в камере обессоливания, при этом снижается интенсивность образования осадков продуктов гидролиза.

В настоящее время значительное внимание уделяется созданию и исследованию органо-неорганических нанокпозиционных гибридных ионообменных материалов. Сочетание различных по природе веществ обеспечивает наличие у нанокпозиционных ионитов и мембран комплекса определенных функциональных свойств: высокой обменной емкости, селективности к тем или иным ионам, термостабильности, значительной протонной проводимости и эластичности [9,

10]. Синтез органо-неорганических ИОМ был осуществлен путем целенаправленного модифицирования полимерных сильнокислотных смол селективным наполнителем — гидрофосфатом циркония (ГФЦ) аморфной модификации [11].

Исследование возможности использования органо-неорганических композиционных ИОМ в качестве ионообменного наполнителя камеры обессоливания при электрохимически стимулированном извлечении ионов из разбавленных растворов является целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Известно, что электроперенос ионов в слое ионита происходит только при условии высокой подвижности сорбированных ионов в нем. При этом наибольшая подвижность двухзарядных ионов достигается в слабосшитой ионообменной смоле (порядок коэффициента диффузии Ni^{2+} составляет $10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [3]). Поэтому в качестве исходной полимерной матрицы использовали сильнокислотную гелевую смолу Dowex-50WX2 (Dow Chemical), содержащую 2 % ДВБ.

Органо-неорганические иониты получали импрегнированием сильнокислотной катионообменной смолы (далее КС, полимерная матрица) раствором, содержащим ZrOCl_2 ($1000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$). ГФЦ в матрице осаждали раствором H_3PO_4 ($1000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$), иониты промывали деионизированной водой, слой наполнителя удаляли с внешней поверхности гранул при ультразвуковой обработке с использованием диспергатора Bande Lin. Образцы высушивали при 298 К в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы [11]. Указанные процедуры осуществляли многократно, иониты маркировали согласно номеру цикла синтеза. Характеристики ионитов определяли в соответствии с [12]. ТЭМ-изображения поперечного разреза гранул получали при помощи трансмиссионного микроскопа Jeol JEM 1230.

Для импедансных измерений насыпного слоя ионитов в H- и Na-формах использовали призматическую ячейку с платиновыми электродами, жидкой фазой служила деионизированная вода, электропроводность которой составляла $3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Необменно сорбированный электролит был предварительно удален из фазы ионитов. Измерения проводили в диапазоне частот 10^{-2} — 10^6 Гц с помощью импедансной системы

Autolab. Электропроводность объема материала определяли по положению широкого плато спектра действительной составляющей адмиттанса.

Электродеионизацию изучали при помощи установки, состоящей из трехсекционной электродиализной ячейки, трех независимых жидкостных цепей, источника тока и измерительных приборов (рис. 1) [3]. В боковых отделениях ячейки находились платиновые электроды, а в цент-

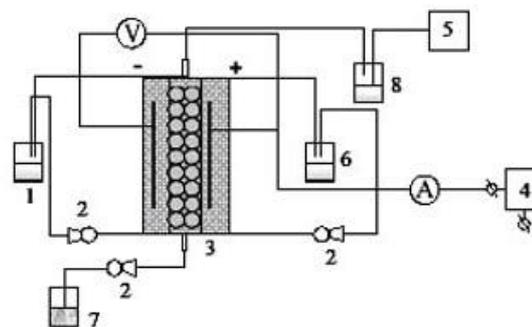


Рис. 1. Электродиализационная установка: 1 — анодный резервуар; 2 — насосы; 3 — электродиализационная ячейка; 4 — источник тока; 5 — рН-метр; 6 — катодный резервуар; 7 — резервуар с исходным раствором; 8 — резервуар для диализата.

ральном отделении располагался слой ионита. Эффективная площадь мембран и электродов составляла 14 см^2 , а толщина слоя ионита — 1 см. Электродные отделения были отграничены от камеры обессоливания двумя катионообменными гомогенными мембранами Nafion 117 (DuPont). Комбинированный раствор, содержащий ионы Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} , из резервуара на входе в прямоточном режиме подавали в центральное отделение. Через электродные отделения циркулировали растворы, содержащие $1000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ H_2SO_4 (анолит) и HCl (католит) со скоростью $1.67 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Объем растворов кислот в каждом отделении составлял $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$. Электродеионизационную очистку растворов осуществляли в режиме стабилизации напряжения. Через фиксированные промежутки времени отбирали пробы из катодного и анодного отделений, а также на выходе из центрального отделения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Модифицирование катионообменной смолы неорганическим ионитом приводит к трансформации пористой структуры полимера под влиянием агре-

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных ионитов

Параметры	Маркировка образца				
	ПМ	1	2	3	4
Количество циклов последовательных введений ГФЦ в матрицу	0	1	3	5	8
Прирост массы воздушно-сухого ионита, %	0	6.30	12.70	31.08	40.14
Изменение объема при набухании, %	450	137.5	87.2	102	66.67
ПОЕ _{Na} , ммоль·см ⁻³	0.57	0.16	1.06	1.78	1.79
Электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	0.20	0.21	0.27	0.42	0.70

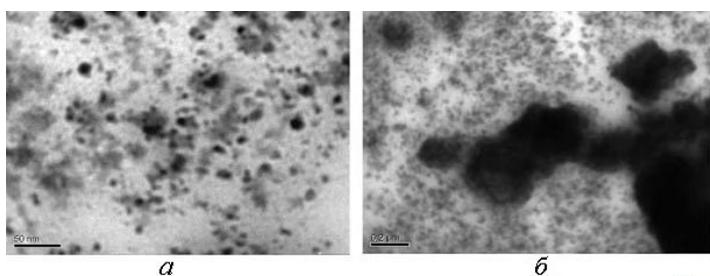


Рис. 2. ТЭМ-изображения наночастиц (а) и агрегатов (б) органо-неорганического ионита

агрегатов наночастиц ГФЦ. По данным трансмиссионной электронной микроскопии (рис. 2) установлено, что наночастицы ГФЦ находятся в полимерной матрице как в нативной форме (14—30 нм), так и в виде агрегатов, размером до нескольких микрон: при этом неагрегированные большие частицы находятся в кластерах, локализованных в гелевой фазе полимерного ионита, а агрегаты наночастиц располагаются в межгелевых промежутках [13].

Наноразмерность частиц ГФЦ, осажденных в катионообменной смоле, приводит к изменению функциональных свойств ИОМ: обеспечивает высокую скорость ионного обмена и сорбционное сродство к ионам *d*-металлов [14]. Селективность композитов возрастает с увеличением содержания в них ГФЦ, а оптимальное количество циклов модифицирования составляет 7-8. Характеристики синтезированных ионитов представлены в табл. 1.

В ходе электродеионизации при использовании органо-неорганического ионита после восьмого цикла введения неорганического компонента исследовано извлечение ионов Ni²⁺ из комбинированных растворов, содержащих ионы жесткости. Для предотвращения выпадения осадка

раствор подкисляли до pH 2,7. Перенос ионов через раствор изучали при замене ионита на инертные стеклянные частицы.

Типичная зависимость концентрации Ni²⁺ в катодите (*n*_{Ni,k}) от времени представлена на рис. 3. При τ > 3600 с указанную зависимость можно аппроксимировать линейным полиномом.

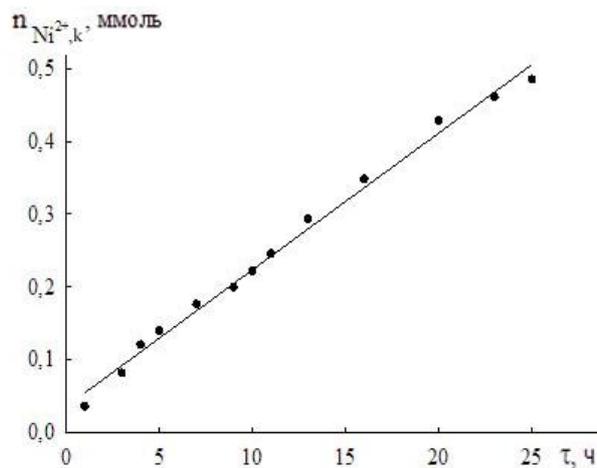


Рис. 3. Зависимость содержания Ni²⁺ в катодите от времени.

Поток ионов Ni²⁺ через катионообменную мембрану определяется из выражения:

$$N_{Ni,m} = \frac{1}{S} \frac{dn_{Ni,k}}{dt}, \quad (1)$$

где *S* — эффективная площадь мембраны, поток находили из угла наклона прямой *n*_{Ni,k}—τ.

Предельный ток для каждого катиона (*i*_{пр,cat}) находили из уравнения:

$$i_{пр,cat} = z_{cat} \left(1 + \frac{|z_{cat}|}{|z_{an}|} \right) F k_{cat} C_{cat}. \quad (2)$$

Здесь k_{cat} — коэффициент массопереноса, рассчитанный по формуле [6]:

$$\frac{k_{\text{cat}} \bar{d}}{D} = 1.52 \left(w \frac{\bar{d}}{\nu} \right)^{0.55} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0.33}, \quad (3)$$

где w — линейная скорость раствора; D — коэффициент диффузии катионов в растворе; \bar{d} — диаметр гранул; ν — вязкость.

Предельный ток — это сумма величин, рассчитанных из уравнения (2) для всех катионов (Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+).

Функция ионита состоит прежде всего в преодолении диффузионных ограничений, возникающих во время электролиза или мембранного электролиза слабоконцентрированных растворов: в этом случае поток ионов через мембрану не может превышать значение $\left(1 + \frac{|z_{\text{cat}}|}{|z_{\text{an}}|}\right) k_{\text{cat}} C_{\text{cat}}$.

Для разных условий экспериментов рассчитывали выход по току согласно уравнению:

$$\text{ВТ} = \frac{z F d n_{\text{Ni},k}}{I d \tau}, \quad (4)$$

где I — ток в ячейке, А; $n_{\text{Ni},k}$ — изменение количества ионов Ni в католите (моль) за время τ , с.

Процесс ЭДИ исследовали при соотношении $i/i_{\text{пр}} > 1$ (при напряжении 10 В, то есть при $\text{grad} \bar{E} = 820 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, так как потенциал электродов, определенный по двухэлектродной схеме, составлял 1.8 В). Это соотношение варьировали, изменяя скорость потока раствора (коэффициент массопереноса), при этом изменялась концентрация H^+ в диализате (табл. 2). С увеличением скорости по-

дачи раствора происходило уменьшение соотношения $i/i_{\text{пр}}$.

Во время процесса ЭДИ перенос в слое ионита непрерывен только в том случае, если скорость ионного обмена равна скорости переноса ионов в отделении концентрирования. Тогда концентрация ионов в ионите не изменяется во времени. Однако при прямоточной подаче раствора увеличение величины w приводит к росту концентрации катионов в ионите, которая соответствует равности этих скоростей (табл. 2). Одновременно уменьшается содержание H^+ в ионите: этих ионов оказывается недостаточно для компенсации OH^- , образованных на границе раздела ионит—раствор. Как результат, в отделении обессоливания интенсифицируется образование осадка. При высоком содержании катионов в ионите поток Ni^{2+} в отделение концентрирования равен потоку, полученному при замене ионита на инертные стеклянные частицы ($7.1 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$): перенос происходит только через раствор. Образование осадка на поверхности гранул приводит к тому, что ионит теряет функцию среды, в которой происходит электроперенос: частицы ионита играют роль турбулизатора потока раствора и коллекторов, на которых происходит образование осадка.

При более низкой скорости подачи раствора (большем содержании катионов H^+ в ионите) повышается также соотношение N_i/C_i (где C_i — концентрация ионов в исходном растворе, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$). Таким образом, в отделении концентрирования происходит перенос преимущественно ионов Ni^{2+} (рис. 4), соответственно увеличи-

вается степень извлечения этих ионов. Соотношение суммарной концентрации ионов жесткости в диализате к концентрации Ni^{2+} ($(C'_{\text{Ca}} + C'_{\text{Mg}})/C'_{\text{Ni}}$) увеличивается с уменьшением скорости раствора.

Зависимости N_{Ni} и $(C'_{\text{Ca}} + C'_{\text{Mg}})/C'_{\text{Ni}}$ от линейной скорости подачи раствора представлены на рис. 5. Указанные зависимости демонстрируют максимум, соответствующий $i/i_{\text{пр}} = 3.3$ ($w = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$). Вероятно, максимум — результат конкурирующего влияния двух факторов: уплотнения слоя ионита,

Т а б л и ц а 2

Влияние скорости подачи раствора на характеристики электродеионизации многокомпонентного никельсодержащего раствора (исходный раствор: $\text{Ni}^{2+} - 0.7$, $\text{Ca}^{2+} - 0.9$, $\text{Mg}^{2+} - 0.3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, pH 2.8)

$w \cdot 10^{-4}, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (об·ч ⁻¹)	$i, \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$	$i/i_{\text{пр}}$	ВТ, %	Степень извлечения Ni^{2+} , %	pH диализата	\bar{C}_{Ni}	\bar{C}_{H}
						моль·м ⁻³	
4.16 (30)	118	3.4	6.8	30	2.2	31.2	1605
8 (60)	120	3.3	9.2	38	2.3	55.2	1585
12 (90)	111	2.9	8.5	33	2.3	63	1452
16 (120)	100	2.5	7.4	19	2.4	72	1319
20 (150)	92	1.3	7.5	31	2.4	90	1262

Т а б л и ц а 3

Влияние pH раствора на характеристики электродеионизации многокомпонентного никельсодержащего раствора (исходный раствор: $\text{Ni}^{2+} - 0.3$, $\text{Ca}^{2+} - 0.9$, $\text{Mg}^{2+} - 0.3$ моль·м⁻³)

pH _{исх}	$\bar{N}_{\text{Ni}} \cdot 10^5$, моль·м ⁻² ·с ⁻¹	i , А/м ²	$i/i_{\text{пр}}$	$\frac{C'_{\text{Ca}} + C'_{\text{Mg}}}{C'_{\text{Ni}}}$	\bar{N}_i/C_i			Ni ²⁺ *	ВТ
					Ni	Ca	Mg		
7.0	3.5	26	0.68	5.6	1.2	0.8	0.7	43	26
2.8	3.6	39	1.0	4.0	1.3	0.6	0.4	47	18

* Степень извлечения Ni²⁺.

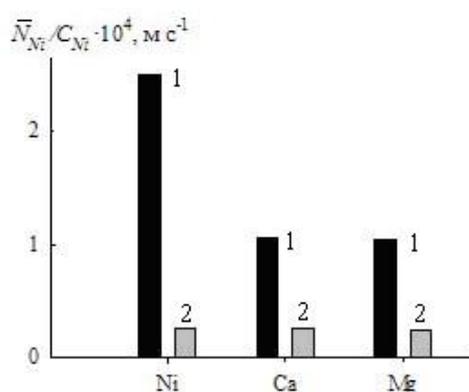


Рис. 4. Диаграмма изменения соотношения потока ионов в ионите к их концентрации в исходном растворе. Скорость подачи раствора $4.16 \cdot 10^{-4}$ (1) и $20 \cdot 10^{-4}$ м·с⁻¹ (2).

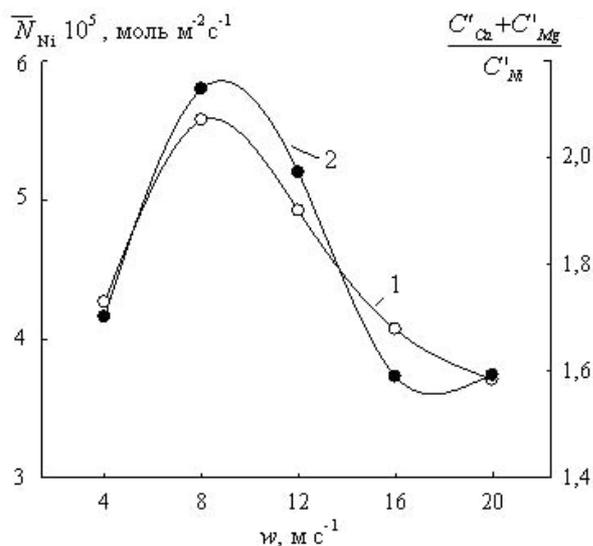


Рис. 5. Зависимости потока ионов Ni²⁺ в катодит (1) и соотношения $(C'_{\text{Ca}} + C'_{\text{Mg}})/C'_{\text{Ni}}$ в диализате (2) от линейной скорости подачи раствора.

что приводит к уменьшению сопротивления на границе раздела ионит—раствор, и уменьшения содержания H⁺ в ионите, а соответственно, и интенсификации образования осадка [15]. Последний процесс происходит даже при $i \rightarrow i_{\text{пр}}$.

Необходимо отметить, что при использовании органо-неорганического ионита в качестве межмембранного наполнителя кислотность исходного раствора практически не влияет на поток ионов через катионообменную мембрану (табл. 3). Это является существенным отличием органо-неорганического композита от индивидуального ионита [16], для которого было установлено, что поток ионов увеличивается в 1,3 раза при снижении pH исходного раствора с 6 до 2. В нашем случае зафиксировано даже некоторое увеличение выхода по току Ni²⁺ при переходе от кислого к нейтральному раствору. Кроме того, независимо от значения pH наибольшее соотношение \bar{N}_i/C_i достигается для ионов Ni²⁺. А для ионов жесткости при снижении pH с 7 до 2.7 наблюдается увеличение указанного соотношения. Это, очевидно, обусловлено ослаблением ионообменной способности слабокислотного ГФЦ с уменьшением pH раствора.

При концентрации ионов Ni²⁺ в комбинированном растворе 1.2 моль·м⁻³ и выше ионит не устраняет диффузионные ограничения, так как $i/i_{\text{пр}} < 1$. С уменьшением содержания H⁺ в ионите происходит интенсификация образования осадка на поверхности ионита и катионообменной мемbrane. При этом ухудшается избирательность извлечения Ni²⁺ по сравнению с ионами жесткости, хотя поток Ni²⁺ в камеру концентрирования увеличивается, очевидно, благодаря переносу этих ионов через раствор (рис. 6, а). Степень извлечения Ni²⁺ закономерно уменьшается с увеличени-

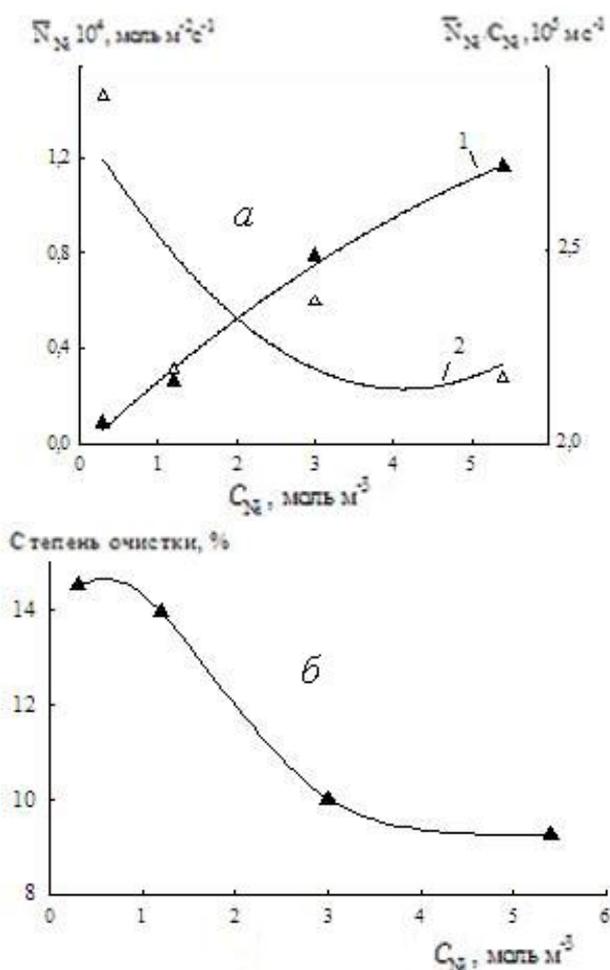


Рис. 6. Зависимости потока ионов Ni^{2+} в катодит N_{Ni} (1) и соотношения \bar{N}_{Ni}/C_{Ni} (2) от концентрации раствора (а); степени очистки от концентрации исходного раствора (б).

ем концентрации этих ионов в исходном растворе (рис. 6, б).

ВЫВОДЫ. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что электродеионизационное извлечение ионов Ni^{2+} из комбинированных растворов эффективно только при концентрации, которая не превышает $0.7 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Увеличение величины линейной скорости пропускания исходного раствора выше $8 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ приводит к повышению концентрации катионов в ионите и интенсификации процессов образования осадков на поверхности гранул ионита.

Наиболее благоприятными условиями применения органо-неорганического ионита на основе слабосшитой смолы и гидрофосфата цир-

кония в электродеионизационной ячейке является проведение процесса в условиях $i/i_{пр}=1$. Однако даже при оптимальных условиях степень извлечения не обеспечивает содержание Ni^{2+} в диализате ниже ПДК. Таким образом, необходима доочистка раствора, которая может быть реализована с помощью многоступенчатого (каскадного) аппарата, в котором на втором этапе может быть использован органо-неорганический композит на основе среднесшитой смолы, характеризующийся большим сродством к ионам d-металлов и более высокой электропроводностью по сравнению с ионитом на основе слабосшитой смолы.

РЕЗЮМЕ. Наноконпозиційні органо-неорганічні іоніти отримані шляхом модифікування сильнокислотної слабкозшитої гелевої смолы аморфним гідрофосфатом цирконію. Встановлено, що наноконпозиції містять як нативні наночастинки неорганічного компоненту, так і їх агрегати. Досліджено можливість використання синтезованого композиту для електрохімічно стимульованих процесів вилучення іонів нікелю із розчинів низької концентрації у присутності сольового фону іонів жорсткості. Визначено вплив умов процесу на кількісну оцінку електропереносу іонів нікелю до камери концентрування. Показано, що транспорт іонів відбувається через фазу іоніту в умовах низької швидкості подачі розчину та концентрації токсичного іона до $0.7 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

SUMMARY. Nanocomposite organic-inorganic ion exchangers were synthesized by modifying of a strongly acidic flexible gel resin with amorphous zirconium phosphate. It was found that the nanocomposites contain both single and aggregated nanoparticles of inorganic component. The possibility of using of the composite in electrochemically stimulated processes of nickel ions extraction from low concentrated solutions in the presence of background hardness ions was studied. The influence of process conditions on the quantitation of nickel ion electromigration to the chamber concentration was determined. It was shown that the transport of ions through the resin phase occurs even under low flow rate of the solution and the concentration of toxic ions of $0.7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fenglian Fu, Qi Wang // J. Environmental Manag. -2011. -92, № 3. -P. 407—418.
2. Abdelaziz Smara, Rachid Delimi, Eric Chainet, Jacqueline Sandeaux // Sep. and Purif. Techn. -2007. -57, № 1. -P. 103—110.

3. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 3. -С. 418—424.
4. Grebenyuk V.D., Linkov V.M., Linkov N.A. et al. // J. Appl. Electrochem. -1998. -**28**, № 11. -Р. 1189—1193.
5. Ganzi G., Jha A.D., Di Mascio F. et al. // Ultrapure Water J. -1997. -**14**, № 6. -Р. 64—69.
6. Walsh F.A. First Course in Electrochemical Engineering. -London, UK: Alresford Press, 1993.
7. Koene L., Janssen L.J.J. // Electrochim. Acta. -2001. -**47**, № 5. -Р. 695—703.
8. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. // Успехи химии. -2003. -**72**, № 5. -С. 438—470.
9. Hybrid materials; synthesis, characterization, and applications / Ed. by Guido Kickelbick. -New York: Wiley-VCH, 2007.
10. Alberti G., Casciola M., Capitani D. et al. // Electrochim. Acta. -2007. -**52**, № 28. -Р. 8125—8132.
11. Пат. № 97184 Україна, МПК В 01 J 20/00, В 01 J 39/00, В 82 В 1/00. -Опубл. 10.01.2012; Бюл. № 1.
12. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
13. Пономарева Л.Н., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н. и др. // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 4. -С. 80—86.
14. Дзязько Ю.С., Пономарева Л.Н., Вольфкович Ю.М. и др. // Журн. физ. химии. -2012. -**86**, № 6. -С. 1019—1025.
15. Grebenyuk V.D., Linkov V.M., Linkov N.A., Smit J.J. // J. Appl. Electrochem. -1998. -**28**, № 11. -Р. 1189—1193.
16. Spoor P.B., Grabovska L., Koene L. et al. // Chem. Eng. J. -2002. -**89**, № 1-3. -Р. 193—202.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.2012