

have been investigated. It has been shown that crystal lattice strain increases with increasing of pH value. Possible mechanism of strain appearance has been discussed. Nanocrystalline Y-ZrO₂ powder with average grain size of 5—17 nm has been obtained.

1. Янагида Х. Тонкая химическая керамика. -М.: Металлургия. 1986.
2. Luo J., Almond D.P., Stevens R. // J. Amer. Ceram. Soc. -2000. -**83**, № 7. -P. 1703—1708.
3. Lakki A., Herzog R., Weller M. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -2000. -**20**. -P. 285—296.
4. Білоус А.Г., Пашикова О.В., В'юнов О.І., Хоменко Б.С. Декларацийний патент на корисну модель UA 5131 U, 2005 р. -Бюл. № 2.
5. Nowick A.S. // Comment Solid State Phys. -1970. -**2**, № 5. -P. 155—160.
6. Krauth A., Meyer H. // Ber. Dt. Keram. Ges. -1965. -**42**, № 3. -S. 61—72.
7. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальчьев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью. -М.: Наука. -1987.
8. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. -Киев: Наук. думка, 1972.
9. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.

10. Ohsato H., Imaeda M., Takagi Y. // Proc. of the Eleventh IEEE Intern. Symp. on Applications of Ferroelectrics. -Mountrex (August 24-27), 1998. -P. 509—512.
11. Tagawa H., Mizusake J., Narita H., Tabeuchi H. // Thermochim Acta. -1990. -**163**. -P. 303—312.
12. Плетнев П.Н., Ивакин А.А., Клецев Д.Г. и др. Гидратированные оксиды элементов IV и V. -М.: Наука; 1986.
13. Накамото Н. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
14. Ильенко В.С., Уваров А.В. // Коллоид. журн. -1975. -**37**, № 6. -С. 1161—1163.
15. Зайцев Л.М. // Журн. неорган. химии. 1966. -**11**, № 7. -С. 1684—1692.
16. Зайцев Л.М., Шубина Т.Н. // Неорган. материалы. -1966. -**11**, № 9. -С. 1592—1598.
17. Стрекаловский В.Н., Макурин Ю.Н., Касимов Г.Г., Вовкотруб Э.Г. // Там же. -1986. -**3**, № 3. -С. 2067—2070.
18. Зайцев Л.М. // Журн. неорган. химии. -1972. -**17**, № 1. -С. 60—65.
19. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Рыжак И.А. // Кинетика и катализ. -1972. -**13**, вып. 2. -С. 470—478.
20. Garvie R.C. // J. of Phys. Chem. -1978. -**82**, № 2. -P. 218—223.
21. Pimenov A., Ullrich I., Lunkenheimer P. // Solid State Ionics. -1998. -№. 109. -P. 111—118.
22. Makarenko A.N., Belous A.G., Pashkova Y.V. // J. European Ceram. Soc. -1999. -**19**. -P. 945—947.

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

Поступила 15.07.2005

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, Л.М. Рождественская

ПЕРЕНОС ИОНОВ H⁺, Ni²⁺ и Cr³⁺ В ВЫСОКОГИДРАТИРОВАННОМ НЕОРГАНИЧЕСКОМ ИОНИТЕ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Электромиграционным методом с использованием катионообменных мембран исследован перенос ионов H⁺, Ni²⁺ и Cr³⁺ в неорганическом катионите на основе гидрофосфата циркония, содержащего 85 % воды. Найдено, что поток катионов через мембрану пропорционален градиенту потенциала в слое ионита. Рассчитаны коэффициенты диффузии катионов, которые составляют 2.69—4.30·10⁻¹¹ (H⁺), 1.08·10⁻¹¹ (Ni²⁺) и 4.17·10⁻¹² (Cr³⁺) м²/с.

Извлечение ионов тяжелых металлов из промышленных стоков становится все более актуальной экологической проблемой. Для очистки слабokonцентрированных растворов перспективна электродеионизация — комбинированный метод ионного обмена и электролиза. Электродеионизация предусматривает очистку в непрерывном режиме одновременно с регенерацией ионита [1].

Этот метод используется для извлечения ионов щелочных металлов, а также некоторых двухвалентных катионов, в частности Ni²⁺ из разбавленных растворов. Для извлечения Ni²⁺ в качестве ионообменного материала используют низкоштитые ионообменные смолы [1—3]. К недостаткам этих ионитов следует отнести их невысокую химическую стабильность и низкую селективность

© Ю.С. Дзязько, Л.М. Рождественская, 2006

к Ni^{2+} . Известно, что неорганические иониты на основе гидрофосфата циркония (ГФЦ) стабильны в агрессивных средах и характеризуются значительной селективностью по отношению к ионам тяжелых металлов [4]. Это позволяет предположить возможность применения ГФЦ для электродеионизационного извлечения ионов Ni^{2+} и других многозарядных катионов из слабоконцентрированных растворов.

Эффективность использования того или иного ионита в процессах электродеионизации определяется подвижностью поглощенных ионов [1]. Подвижность ионов в ГФЦ определяется составом ионита, а именно концентрацией функциональных групп [5] и степенью гидратации [6]. Таким образом, регулируя структуру полимера на стадии синтеза, можно получить ионит, в котором подвижность многозарядных катионов в его фазе будет достигать высоких значений.

Цель данной работы заключается в оценке возможности использования высокогидратированного ГФЦ для электродеионизационного извлечения двух- и трехзарядных катионов.

В качестве объектов исследования были выбраны неорганические иониты на основе ГФЦ с содержанием воды 85 %. Методика получения гранулированных образцов включала приготовление золя диоксида циркония взаимодействием 1 М раствора ZrOCl_2 с 1 М NH_4OH при кипячении с обратным холодильником (величина pH золя составляла 1.5) с последующим осаждением гидрогеля насыщенным раствором NaOH и фосфатированием гидрогеля 5 М H_3PO_4 при 100 °С в течение 1 ч. Полученный гидрогель сохраняли в деионизированной воде. Перед проведением исследований образцы подвергали "мокрому" расшеву и отбирали фракцию 0.8—1 мм.

Мольное соотношение P:Zr определяли растворением образцов в концентрированной H_2SO_4 с последующим фотометрическим анализом раствора в соответствии с работой [7]. Полную катионообменную емкость, а также обменную емкость при различных значениях pH рассчитывали из кривых потенциометрического титрования, а степень гидратации — из потери массы после термообработки образцов при 398 К.

Для перевода ГФЦ в Ni^{2+} - или Cr^{3+} -замещенную форму ионит приводили в контакт с 0.1 М растворами NiSO_4 или $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ при соотношении объемов ионита и раствора 1:100.

После насыщения аликвоту ионита (1 см³) обрабатывали 10 см³ 2 М H_2SO_4 в течение одного часа и определяли концентрацию Ni^{2+} или Cr^{3+} в

элюате атомно-абсорбционным методом с использованием спектрофотометра PUY UNICAM SP 9.

Экспериментальная установка, детальное описание которой приведено в работах [3, 8], состояла из трехкамерной электродиализной ячейки, трех независимых жидкостных цепей, по которым подавались растворы, источника тока и измерительных приборов. Между центральным отделением, заполненным ионитом, и электродными камерами располагались гомогенные катионообменные мембраны Nafion-117 (DuPont). Эффективная площадь мембран и электродов составляла 24 см² (1.5 см×16 см), расстояние между мембранами — 1 см.

В центральное отделение помещали 24 см³ ГФЦ, насыщенного ионами Ni^{2+} или Cr^{3+} , через слой ионита в прямоточном режиме со скоростью 0.33 см/с пропускали деионизированную воду. Через электродные отделения циркулировали 1 М растворы H_2SO_4 со скоростью 1.67 см³/с. Объем растворов кислоты в каждом отделении составлял 200 см³. Электрорегенерацию осуществляли в потенциостатическом режиме при 5—25 (Ni^{2+}) и 10 (Cr^{3+}) В. В ходе экспериментов контролировали концентрацию Ni^{2+} или Cr^{3+} в католите и анолите, а также в растворе на выходе из центрального отделения, ток, напряжение, pH и электропроводность диализата. Электрорегенерацию при каждом значении E осуществляли на протяжении 2 ч. После каждого эксперимента ионит регенерировали 2 М H_2SO_4 и промывали деионизированной водой до нейтральной реакции.

Все эксперименты были проведены при 298 К. Как было установлено, мольное соотношение циркония и фосфора в ГФЦ составляло 1:1.45, массовое содержание воды — 85 %, полная обменная емкость по ионам Na^+ — 550 моль/м⁻³. Влагосодержание и полная обменная емкость гидрогеля ГФЦ сопоставимы с соответствующими характеристиками слабосшитых сульфокислотных смол [9]. После обработки ГФЦ растворами солей тяжелых металлов содержание Ni^{2+} в фазе ионита достигало 44, а Cr^{3+} — 34 моль/м⁻³.

Исследовали влияние приложенного напряжения E на перенос Ni^{2+} в ГФЦ. На рис. 1 приведены зависимости тока I в начальный момент времени τ (исключая стартовый эффект) от градиента потенциала в слое ионита $\text{grad } E_p$, определяемого по формуле:

$$\text{grad } E_i = \frac{E - (E_k + E_a)}{l}, \quad (1)$$

где E_k и E_a — потенциалы катода и анода соот-

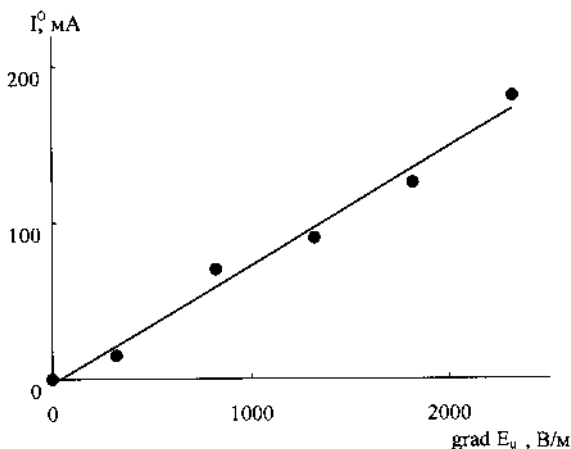


Рис. 1. Зависимость начального тока от градиента потенциала в слое Ni²⁺-замещенного ГФЦ.

ветственно, l — толщина слоя ионита. При этом пренебрегали вкладом падения напряжения в катодном и анодном отделениях вследствие высокой электропроводности растворов H₂SO₄ [10]. Падение напряжения в мембранах также не принималось во внимание ввиду того, что их толщина на три порядка меньше ширины слоя ионита. Величина $E_k + E_a$, найденная из вольтамперометрических измерений, составляла 1.8 В.

Как видно из рис. 1, ток I^0 , соответствующий $\tau=0$, полученный экстраполяцией временных зависимостей $I-\tau$, пропорционален падению напряжения в слое ионита. Во всех случаях ток постепенно увеличивался во времени, что было обусловлено переходом ионита в водородную форму. Величина рН раствора, образующегося в центральном отделении, и электропроводность этого раствора составляли 3.5 и 0.025 См/м соответственно. Эти величины не изменялись в ходе экспериментов.

Катионы Ni²⁺ мигрировали в катодную камеру (в диализате никель не был обнаружен). Как было установлено, зависимости содержания никеля в катодите ($n_{Ni,k}$) от времени могут быть представлены в виде обратнoэкспоненциальных функций типа:

$$n_{Ni,k} = a_1(1 - e^{-a_2\tau}), \quad (2)$$

где a_1 и a_2 — эмпирические коэффициенты (таблица). Дифференцирование этих функций приводит к следующему:

$$\frac{dn_{Ni,k}}{d\tau} = a_1 a_2 e^{-a_2\tau}. \quad (3)$$

На основании полученных результатов могут быть рассчитаны числа переноса Ni²⁺ через ка-

тионообменную мембрану, разделяющую центральное и катодное отделения:

$$t_{Ni} = \frac{z_{Ni} F a_1 a_2 e^{-a_2\tau}}{iS}, \quad (4)$$

где t_{Ni} — число переноса, z_{Ni} — заряд ионов, i — плотность тока, S — эффективная площадь мембраны, F — постоянная Фарадея.

Временные зависимости чисел переноса Ni²⁺ приведены на рис. 2, а, из которого видно, что величины t_{Ni} уменьшаются во времени.

При электрорегенерации хромзамещенного ионита за 2 ч ток уменьшился от 0.06 до 0.03 А, что, очевидно, было обусловлено образованием нерастворимых гидроксосоединений Cr³⁺ на поверхностях мембраны и частиц ионита. Тем не менее, числа переноса катионов Cr³⁺ уменьшались во времени (рис. 2, б). Величина рН диализата составляла 3.2, а его электропроводность — 0.05 См/м.

Полученные результаты позволяют оценить подвижность ионов в фазе ГФЦ. Если перенос Ni²⁺ осуществляется только через ионит, справедливо следующее соотношение:

$$\frac{i^0 t_{Ni}^0}{z_{Ni} F} = u_{Ni,k} C_{Ni,k}^0 \text{grad} E_u. \quad (5)$$

Здесь $u_{Ni,k}$ и $C_{Ni,k}^0$ — соответственно подвижность и концентрация ионов в ионите, индекс "0" отвечает начальным параметрам ($\tau=0$). Если зависимость $i^0 t_{Ni}^0 - \text{grad} E_u$ является прямолинейной (иными словами, поток ионов через мембрану пропорционален градиенту потенциала в слое ионита), подвижность ионов может быть найдена из угла наклона прямой к оси абсцисс. Использование начальных параметров при определении подвижности позволяет не принимать во внимание концентрационный градиент в слое ионита [10], а также минимизировать искажение зависи-

Эмпирические коэффициенты уравнения (1)

Катион	Напряжение на ячейке, В	a_1 , моль	$a_2 \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹
Ni ²⁺	5	7.9 · 10 ⁻²	4.1
	10	0.8	1.3
	15	1.1	1.0
	20	0.7	2.2
	25	0.6	3.6
Cr ³⁺	10	4.4 · 10 ⁻²	7.8

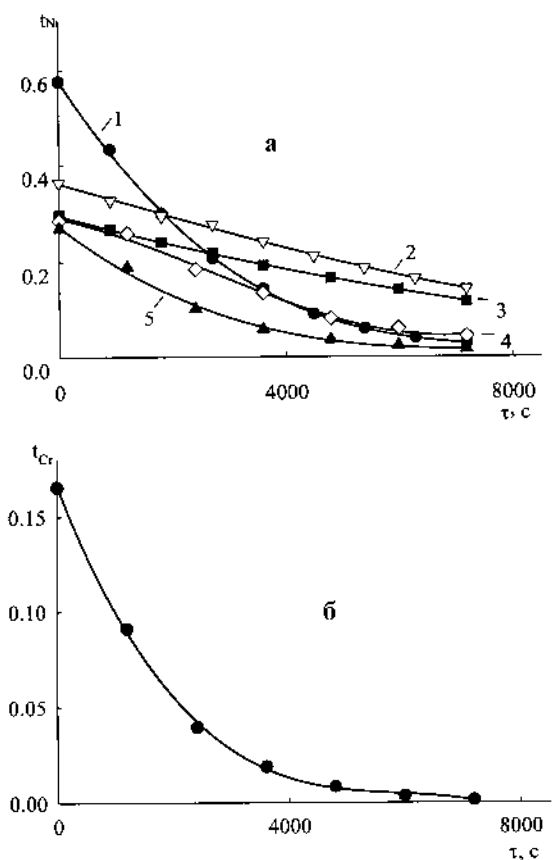


Рис. 2. Зависимость чисел переноса Ni^{2+} (а) и Cr^{3+} (б) от времени электрогенерации ГФЦ. Напряжение на ячейке при электрогенерации Ni^{2+} -замещенных образцов составляло 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5) В, для Cr^{3+} -замещенного ионита — 10 В.

мостей $t_{\text{Ni}}—\tau$ (данное искажение обусловлено частичным осаждением гидроксосоединений в центральном отделении ячейки).

Как видно из рис. 3, зависимость $i^0 t_{\text{Ni}}^0—\text{grad}E_u$ может быть аппроксимирована линейной функцией, таким образом, $u_{\text{Ni},u} = 8.33 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. В соответствии с уравнением Нернста–Планка эффективный коэффициент диффузии Ni^{2+} в ГФЦ ($D_{\text{Ni},u}$) оценен как $1.08 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Исходя из формулы (5), рассчитаны подвижность и коэффициент диффузии ионов Cr^{3+} в ГФЦ, которые составляют $4.81 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $4.17 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно.

Электропроводность системы Ni^{2+} -замещенный ионит—раствор (κ), найденная найдена из угла наклона прямой $I^0—\text{grad}E_u$ и геометрических параметров центрального отделения, составляла 0.031 См/м . Таким образом, учитывая, что электропроводность раствора, образующегося в цент-

ральном отделении (κ_p), составляла 0.025 См/м , можно рассчитать электропроводность ионита (κ_u), используя уравнение Бругермана [11]:

$$\frac{\kappa / \kappa_p - 1}{\kappa / \kappa_p + 2} = 0.6 \frac{\kappa_u / \kappa_p - 1}{\kappa / \kappa_p + 2}. \quad (6)$$

В соответствии с уравнением (6) $\kappa_u = 0.044 \text{ См/м}$. По данным потенциометрического титрования обменная емкость ГФЦ по Na^+ при рН 3.5 достигает 320 моль/м^3 . Учитывая, что начальная концентрация Ni^{2+} в единице объема ионита составляет 44 моль/м^3 , концентрация H^+ оценена как 232 моль/м^3 . Принимая во внимание, что вклад ионов Ni^{2+} в общую электропроводность ионита достигает $7 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$, подвижность H^+ составляет $1.65 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а коэффициент диффузии — $4.3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для Cr^{3+} -замещенного ГФЦ электропроводность системы ионит—раствор, рассчитанная на основании закона Ома и геометрических параметров межмембранного пространства, определена как 0.03 См/м . При этом, согласно формуле (6), $\kappa_u = 0.02 \text{ См/м}$. Принимая во внимание, что начальное содержание Cr^{3+} в ГФЦ составляет 35 моль/м^3 , а обменная емкость по Na^+ при рН 3.2 — 300 моль/м^3 , $C_{\text{H},u} = 195 \text{ моль/м}^3$. С учетом вклада Cr^{3+} в общую электропроводность ионита ($4.87 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$) получаем $u_{\text{H},u} = 1.04 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. В соответствии с этим коэффициент диффузии H^+ оценен как $2.69 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Следует отметить, что для высокогидратированного ГФЦ коэффициенты диффузии катионов никеля и хрома являются величинами того же по-

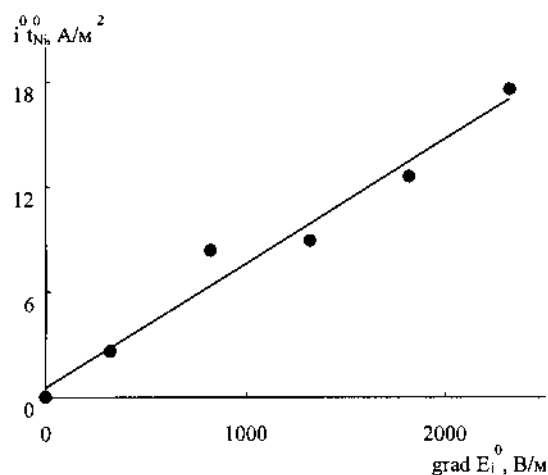


Рис. 3. Зависимость $i^0 t_{\text{Ni}}^0$ от градиента потенциала в слое Ni^{2+} -замещенного ГФЦ.

рядка, что и коэффициенты самодиффузии (диффузии, не связанной с изменением состава протоионов функциональных групп) двух- и трехвалентных катионов в слабосшитых ионообменных смолах [9]. Подвижности Ni^{2+} в исследованном образце намного превышают значения, полученные для ксерогелей ГФЦ (в этом случае коэффициенты диффузии достигают $8.75 \cdot 10^{-14}$ — $1.75 \cdot 10^{-11}$ м²/с [5]). Данное различие, очевидно, обусловлено тем, что в гидрогеле и органических катионитах перенос ионов осуществляется в растворе, заполняющем межгелевые промежутки. В ксерогеле ГФЦ транспорт поглощенных катионов реализуется, вероятно, прыжками от одной функциональной группы к другой.

Коэффициенты диффузии H^+ в катионзамещенных образцах ГФЦ, определенные электромиграционным методом, примерно на 2 порядка ниже, чем коэффициенты самодиффузии этих ионов в катионообменных сульфокислотных смолах с низким содержанием сшивающего агента. Вследствие этого соотношения подвижностей H^+ и Ni^{2+} , а также H^+ и Cr^{3+} для ГФЦ намного меньше по сравнению с соотношениями соответствующих коэффициентов самодиффузии для ионитов. Это может быть обусловлено тем, что ГФЦ является слабокислотным катионитом: степень диссоциации его функциональных группировок определяется кислотностью среды. В области pH 3.2—3.5 диссоциировано примерно 54—58 % функциональных групп. Увеличение расстояния между диссоциированными группами при смещении pH в кислую область, несомненно, затрудняет перенос ионов. Другим фактором, влияющим на перенос ионов водорода, является, очевидно, замещение H^+ на другие катионы, что сопровождается разрывом непрерывной цепочки водородных связей, и, как следствие, уменьшением электропроводности ионита.

Тем не менее высокие значения подвижностей катионов Ni^{2+} и Cr^{3+} в гидрогеле ГФЦ позволяют предположить возможность эффективного ис-

пользования этого ионита для электродеионизационного извлечения катионов этих металлов из разбавленных растворов.

РЕЗЮМЕ. Электромиграционным методом із використанням катионообмінних мембран досліджено перенос йонів H^+ , Ni^{2+} і Cr^{3+} у неорганічному катіоніті на основі гідрофосфату цирконію, який містить 85 % води. Знайдено, що потік катіонів через мембрану є пропорційним градієнту потенціалу в шарі йоніту. Розраховані коефіцієнти дифузії катіонів, які складають 2.69 — $4.30 \cdot 10^{-11}$ (H^+), $1.08 \cdot 10^{-11}$ (Ni^{2+}) та $4.17 \cdot 10^{-12}$ (Cr^{3+}) м²/с.

SUMMARY. The transport of H^+ , Ni^{2+} and Cr^{3+} ions in inorganic cation-exchanger based on zirconium hydrophosphate, which contains 85 % water, was investigated with electromigration method using cation-exchange membranes. The cation flux through membrane was found to be proportional to potential gradient across the layer of ion-exchanger. The diffusion coefficients of cations, which reach 2.69 — $4.30 \cdot 10^{-11}$ (H^+), $1.08 \cdot 10^{-11}$ (Ni^{2+}) and $4.17 \cdot 10^{-12}$ (Cr^{3+}) м²/s, were calculated.

1. Дзязько Ю.С., Атаманюк В.Ю. // Наук. записки НАУКМА. -2004. -28. Хім. науки. -С. 50—62.
2. Spoor P.B., Grabovska L., Koene L. et al. // Chem. Eng. J. -2002. -89, № 1–3. -Р. 193—202.
3. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. // Журн. прикл. химии. -2005. -78, № 3. -С. 418—424.
4. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. -Киев: Наук. думка, 1998.
5. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В., Беляков В.Н. // Теорет. и эксперимент. химия. -2003. -39, № 6. -С. 368—372.
6. Перехожева Т.Н., Шарыгин Л.М., Албантова Г.П. // Изв. вузов. Неорган. материалы. -1989. -25, № 9. -С. 1532—1537.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1966.
8. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. Desalination. -2004. -162. -Р. 179—189.
9. Boyd G.E., Soldano B.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 24. -Р. 6091—6099.
10. Spoor P.B., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. // J. Appl. Electrochem. -2001. -31, № 5. -Р. 523—530.
11. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. -Новосибирск.: Наука, Сиб. отд., 1972.