

тверджено даними ІЧ-спектрометрії. На спектрах поглинання в області $270\text{--}450\text{ см}^{-1}$ спостерігаються смуги, характерні для коливань Ln—F [7].

Відмічено, що температура плавлення зразків зростає із збільшенням концентрації трифториду РЗЕ. Це явище можна пояснити утворенням фази складу NaLnF_4 , яка порушує концентраційне співвідношення вихідних компонентів і новоутворена суміш має вищу температуру плавлення, ніж евтектика NaF—LiF .

Таким чином, результати досліджень хімічних перетворень у системах складу NaF—LiF—LnF_3 , де Ln — La, Sm, Gd , та їх розрізах показали (табл. 2), що основним компонентом зразків є фаза, яка відповідає складу NaLnF_4 (Ln — La, Sm, Gd) та LiGdF_4 . Для потрійних систем NaF—LiF—LnF_3 характерна фаза складу NaLnF_4 , причому з катіоном літію утворюються сполуки лантанодів, що мають порядковий номер більший, ніж у Європію.

РЕЗЮМЕ. Методами візуально-политермического и рентгенофазового анализа, а также ИК-спектроскопии исследованы фазовые превращения в системе NaF—LiF—LnF_3 (Ln — La, Sm, Gd). Показано, что в отличие от тройных систем с участием фторидов La, Sm в системе с трифторидом гадолиния образуется соединение LiGdF_4 . Установлено, что закономерности фазовых превращений, характерные для бинарных

систем состава MF—LnF_3 (M — Na, Li ; Ln — La, Sm, Gd), сохраняются и в тройных системах.

SUMMARY. Phase changes in the system NaF—LiF—LnF_3 (Ln — La, Sm, Gd) have been investigated by visual-polythermal, X-ray phase analyses and IR spectroscopy. It has been shown that unlike ternary systems with participation of lanthanum and samarium fluorides, in system with gadolinium trifluoride the compound LiGdF_4 is formed. It has been found that laws of phase changes that are characteristic of binary mixtures of the composition MF—LnF_3 (M — Na, Li ; Ln — La, Sm, Gd) remain valid in ternary systems.

1. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. -2006. -75, № 12. -С. 1193—1211.
2. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. -1999. -44, № 11. -С. 1792—1818.
3. Файдюк Н.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 5. -С. 16—19.
4. Бухалова Г.А., Бабаева Е.П. // Журн. неорган. химии. -1965. -10, № 8. -С. 1883—1885.
5. Бергман А.Г., Дергунов Е.П. // Докл. АН СССР. -1941. -30. -С. 752, 753.
6. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. -Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
7. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.

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

Надійшла 28.11.2007

УДК 544.726+544.622+546.766

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

ПЕРЕНОС ИОНОВ Cr(VI) ЧЕРЕЗ СИСТЕМУ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ИОНИТ—ПОЛИМЕРНАЯ МЕМБРАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГРАДИЕНТА ПОТЕНЦИАЛА

Методом электромиграции с применением полимерных мембран определены коэффициенты диффузии ионов Cr(VI) в фазе высокогидратированного неорганического ионита на основе диоксида циркония, которые составляют менее $1.73 \cdot 10^{-14}$ — $4.71 \cdot 10^{-14}$ $\text{м}^2/\text{с}$ в зависимости от кислотности среды. Рассмотрена возможность использования данного ионита для извлечения Cr(VI) из разбавленных растворов методом электродеионизации.

Электрохимическое извлечение ионных примесей из разбавленных растворов (например, промышленных вод гальванических производств) в последнее десятилетие вызывает значительный научный интерес [1, 2]. Весьма перспективным для этой цели является метод электродеионизации, сочета-

ющий ионообменное поглощение компонентов раствора с регенерацией ионита под действием градиента потенциала в непрерывном режиме [1]. Эффективность использования ионообменного материала (ИОМ) в процессах электродеионизации определяется подвижностью поглощенных ионов в

© Л.М. Рождественская, Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков, 2008

фазе ионита [3]. Одним из способов, позволяющих определить подвижность сорбированного иона, является электромиграционный метод [4]. В данной работе исследован перенос ионов Cr(VI) в фазе неорганического ионита—гидрогеля гидратированного диоксида циркония (ГДЦ). В отличие от анионообменных смол такие материалы характеризуются высокой химической стабильностью по отношению к окислителям. Известно, что неорганические иониты на основе диоксида циркония проявляют анионообменную способность в кислых растворах, а также стабильны в агрессивных средах [5]. Предварительно было установлено, что существует взаимосвязь между степенью гидратации неорганических ионитов и подвижностью сорбированных ионов в их фазе: подвижность ионов в гидрогеле, по крайней мере, на порядок выше по сравнению с ксерогелем [6].

Исследованный образец представлял собой амфотерный неорганический ионит на основе гидратированного диоксида циркония $ZrO_m(OH)_p \cdot nH_2O$ (ГДЦ) с содержанием воды 83 %. Синтез ионита осуществляли через стадию золя с последующим осаждением гидрогеля насыщенным раствором NaOH [7]. Свежеприготовленный сорбент отмывали деионизированной водой и сохраняли в водной среде. Сорбционная емкость ИОМ по ионам Na^+ и Cl^- , определенная путем потенциометрического титрования, составляла 280 и 300 моль/м³ соответственно.

Для перевода ионообменника в Cr-замещенную форму ионит выдерживали в 0.1 М растворе $K_2Cr_2O_7$ при соотношении объемов ионита и раствора 1:100. После насыщения аликвоту гидрогеля (1 см³) обрабатывали 1 М H_2SO_4 и определяли концентрацию Cr(VI) в элюате спектрометрическим методом с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-mini 1240 при длине волны 350 нм.

Для исследования электромиграции и электродеионизации использовали трехкамерную ячейку, детальное описание которой приведено в [3]. Электродные камеры, в которых осуществлялось концентрирование, отделялись от камеры обессоливания гомогенной катионообменной мембраной Nafion-117 (DuPont) и гетерогенной анионообменной мембраной AMI-7001 (США). В камере обессоливания, площадь поперечного сечения которой составляла 1 см², располагался слой гидрогеля ГДЦ. Через слой ионита в проточном режиме со скоростью $2 \cdot 10^{-3}$ м/с пропускали деионизированную воду или очищаемый раствор, содержащий 5 мг/л Cr(VI), 44 мг/л Ca(II) и 12

мг/л Mg(II). В электродных камерах циркулировали растворы 0.1 М H_2SO_4 . Эффективная площадь мембран составляла 12 см², толщина слоя ионита — 1 см. Начальная концентрация Cr(VI) в ионите при электрорегенерации составляла 160 моль/м³. Все эксперименты осуществляли в режиме стабилизации напряжения при 298 К.

Электромиграцию ионов Cr(VI) исследовали в потенциостатическом режиме (30 В) при электрорегенерации ионзамещенной формы ионита и различной кислотности пропускаемого раствора (рН 2.6 и 6.4). Под воздействием внешнего электрического поля осуществлялся перенос ионов в электродные отделения. В ходе эксперимента величина рН диализата изменялась незначительно при пропускании кислого раствора и уменьшалась до рН 3.5 при прокачке нейтрального раствора. Подкисление раствора было, очевидно, обусловлено диффузией кислоты через анионообменную мембрану [8]. По мере перехода ионита из ионзамещенной формы в исходную ток увеличивался с 8.2 до 35 А/м² в течение первого часа, а затем стабилизировался. Как было установлено, в отсутствие электрического поля происходила частичная десорбция анионов Cr(VI) при контакте с растворами вследствие ионного обмена. При этом концентрация Cr(VI) в растворе ($C_{Cr,р}$) составляла 0.034 моль/м³ (рН 6.5) и 0.053 моль/м³ (рН 2.6). В ходе электрорегенерации содержание анионов Cr(VI) в диализате ($n_{Cr,a}$) возрастало в течение часа, а затем стабилизировалось (рис. 1). По окончании эксперимента наблюдалось изменение цвета гранул ионита, а также анионообменной мембраны со стороны камеры обессоливания (материалы приобретали зеленую окраску).

Полученные результаты позволяют сделать ко-

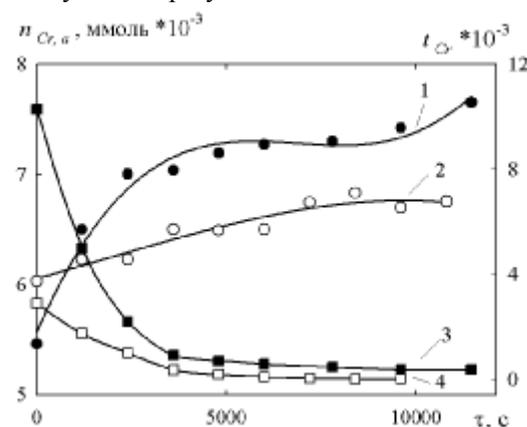


Рис. 1. Количество Cr(VI) в анолите $n_{Cr,a}$ (1, 2) и изменение чисел переноса Cr(VI) t_{Cr} (3, 4) от времени электромиграции (τ) при рН 6.5 (2, 4), 2.6 (1, 3).

личественные оценки. Как видно из рис. 1, скорость переноса во всех случаях уменьшалась во времени. Полученные кривые $n_{Cr,a}-\tau$ аппроксимируются обратнoэкспоненциальными функциями типа:

$$n_{Cr,a} = a_1 + a_2(1 - e^{-a_3\tau}), \quad (1)$$

где a_1-a_3 — эмпирические коэффициенты. Дифференцирование этих функций дает возможность рассчитать скорость переноса в анолит ($\frac{dn_{Cr,a}}{d\tau}$) и числа переноса ионов Cr (VI) через анионообменную мембрану (t_{Cr}) [7]:

$$\frac{dn_{Cr,a}}{d\tau} = a_2 a_3 e^{-a_3\tau}, \quad (2)$$

$$t_{Cr} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_{Cr,a}}{d\tau} \cdot \frac{z_{Cr} F}{i}, \quad (3)$$

где i — плотность тока; F — постоянная Фарадея; S — эффективная площадь мембраны.

Перенос ионов через слой ионита может быть интерпретирован при помощи упрощенного уравнения Нернста–Планка, в котором при $\tau=0$ диффузионная и конвекционная составляющие потока не принимаются во внимание [4, 8]:

$$N_{Cr,u} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_{Cr,a}}{d\tau} = \frac{D_{Cr,u} F}{z_{Cr} RT} C_{Cr,u} \text{grad} E_u, \quad (4)$$

где $N_{Cr,u}$ — поток через слой ионита; $C_{Cr,u}$, $D_{Cr,u}$ — концентрация и эффективный коэффициент диффузии ионов в фазе ионита соответственно; $\text{grad} E_u$ — падение напряжения в слое ионита; R — универсальная газовая постоянная; T — температура. Величину $\text{grad} E_u$, соответствующую $\tau=0$, определяли как разницу между величиной приложенного потенциала на электродах (по вольт-амперометрической зависимости) [9]. Таким образом, для кислого раствора полученные значения составили $N_{Cr,u} = 8.69 \cdot 10^{-7}$ моль/(м²·с), $D_{Cr,u} = 4.71 \cdot 10^{-14}$ м²/с, а для нейтрального $N_{Cr,u} = 1.02 \cdot 10^{-7}$ моль/(м²·с) и $D_{Cr,u} = 1.73 \cdot 10^{-14}$ м²/с.

Поскольку в растворе присутствовало некоторое количество ионов Cr (VI), поток ионов в анолит осуществлялся как через фазу ионита, так и через раствор. Для оценки вклада переноса ионов Cr (VI) через раствор был рассчитан коэффициент массопереноса (k_{Cr}) [9]:

$$\frac{k_{Cr} d_u}{D_{Cr,p}} = 1.52 \left(\frac{w_p d_u}{v_p} \right)^{0.55} \left(\frac{v_p}{D_{Cr,p}} \right)^{0.33}, \quad (5)$$

где d_u — эффективный диаметр частиц ионита

($6 \cdot 10^{-4}$ м); $D_{Cr,p}$ — коэффициент диффузии ионов в растворе; w_p — линейная скорость потока; v_p — вязкость раствора. Учитывая, что эффективный диаметр частиц составлял $6 \cdot 10^{-4}$ м и при 298 К $D_{Cr,p} = 1.13 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $v_p = 8.99 \cdot 10^{-7}$ м²/с [10], величина k_{Cr} была оценена как $3.03 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Для нейтрального раствора концентрация SO_4^{2-} составляла 0.16 моль/м³ и расчет предельного тока (i_{lim}) проводили по формуле [11]:

$$i_{lim} = (1 + z_a/z_k) \cdot z F k C_{Cr,p}, \quad (6)$$

где z_a , z_k — валентности аниона и катиона соответственно. Известно, что в кислых разбавленных растворах преобладающей анионной формой является $HCrO_4^-$ [12], следовательно, $z_a=z_k=1$. В случае пропускания кислого раствора концентрация ионов SO_4^{2-} достигала около 1.25 моль/м³, что соответствует значительному избытку фонового электролита, поэтому расчет i_{lim} проводили по формуле [11]:

$$i_{lim} = z F k C_{Cr,p}. \quad (7)$$

Таким образом, суммарный предельный ток достигал 3.65 А/м² для кислого раствора и 2.92 А/м² — для нейтрального: во всех случаях электрогенерация осуществлялась в режиме "запредельного тока". При этом в нейтральном растворе поток ионов Cr (VI) через раствор, обусловленный диффузией и миграцией, составлял $2.06 \cdot 10^{-6}$ моль/(м²·с). В то же время в кислом растворе поток, осуществляемый за счет диффузии, достигал $8.5 \cdot 10^{-7}$ моль/(м²·с). Эти величины значительно превышают поток через ионит и перенос ионов происходил в основном через раствор. Следовательно, можно утверждать, что $D_{Cr,u} < 1.73 \cdot 10^{-14} - 4.71 \cdot 10^{-14}$ м²/с.

Изучена возможность использования гидротелевой формы гидратированного диоксида циркония для очистки хромсодержащих растворов. Модельный раствор содержал 0.1 моль/м³ Cr (VI) в присутствии ионов жесткости. Очистку проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 10 В.

Временные зависимости количества ионов Cr (VI) в анолите и степени очистки раствора представлены на рис. 2.

При этом поток ионов Cr (VI) в анолит составлял $1.31 \cdot 10^{-6}$ моль/(м²·с).

Таким образом, можно сделать вывод, что недостаточно высокие показатели электродеионизационной очистки раствора и низкий выход по току (1.95 %) обусловлены низкой подвижностью ионов Cr (VI) и преимущественным переносом ионов через раствор. Такое аномальное поведение

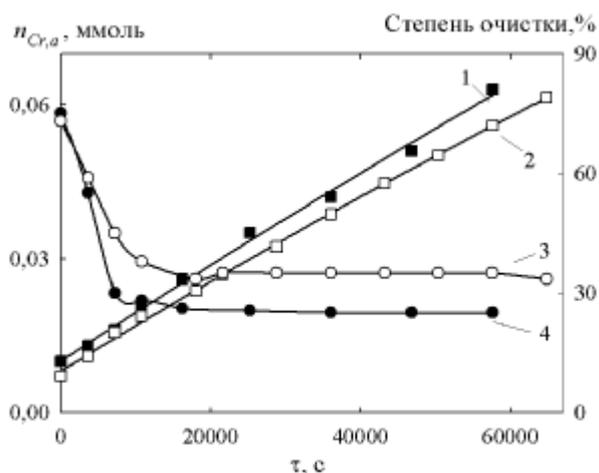


Рис. 2. Количество Cr (VI) в анолите $n_{Cr,a}$ (1, 2) и степень очистки раствора (3, 4) от времени электродеионизации (τ). pH 6.5 (2, 3); 2.6 (1, 4).

связано с взаимодействием полимерной анионообменной мембраны с ионами Cr (VI), которое приводит к переходу Cr (VI) \rightarrow Cr (III). Ионы Cr (III) характеризуются низкой подвижностью и склонны к образованию нерастворимых гидроксосоединений на поверхности гранул ионообменной мембраны (изменение цвета гранул сорбента), что ведет к постепенному отравлению ИОМ. Вследствие этого коэффициенты диффузии ионов Cr (VI), полученные электромиграционным методом для гидрогеля ГДЦ, значительно ниже величин, оцененных на основании кинетики сорбции. Поэтому дальнейшая оптимизация процесса очистки может быть связана с поиском анионселективных ионообменных мембран с высокой проницаемостью к ионам Cr (VI), которые стабильны в присутствии ионов-окислителей. В качестве таких мембран перспективным является использование керамических ионообменных мембран на основе диоксида циркония [7].

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

РЕЗЮМЕ. Методом электромиграції з використанням полімерних мембран визначено коефіцієнти дифузії йонів Cr (VI) у фазі високогідратованого неорганічного йоніту на основі діоксида цирконію, які складають менш ніж $1.73 \cdot 10^{-14}$ — $4.71 \cdot 10^{-14}$ м²/с в залежності від кислотності середовища. Розглянуто можливість використання даного йоніту для вилучення йонів Cr (VI) з розбавлених розчинів методом електродеіонізації.

SUMMARY. Diffusion coefficients of Cr (VI) ions through inorganic ion-exchanger based on highly hydrated zirconium dioxide were determined with electromigration method. These values were found to be less than $1.73 \cdot 10^{-14}$ — $4.71 \cdot 10^{-14}$ m²/s depending on solution acidity. A possibility of application of this ion-exchanger for removal of Cr (VI) ions from diluted solution by electrodeionization technique was considered.

1. Katz W.E. // *Ultrapure Water J.* -1999. -**16**, July–August. -P. 52–57.
2. Belyakov V.N., Linkov V.M. // *Modern tools and methods of water treatment for improving living standards.* -Netherlands: Springer editor, 2005. -С. 115–136.
3. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. // *Desalination.* -2004. -**162**. -P. 179–189.
4. Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. // *J. Appl. Electrochem.* -2002. -**32**, № 1. -P. 1–10.
5. Стрелко В.В. // Сб.: Роль химии в охране окружающей среды. -Киев: Наук. думка, 1983.
6. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. и др. // *Наук. записки. Сер. Хім. науки і технол.* -2005. -**42**. -С. 50–55.
7. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapique F., Belyakov V.N. // *J. Appl. Electrochem.* -2007. -**37**, № 2. -P. 209–217.
8. Spoor P.B., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. // *Ibid.* -2001. -**31**, № 5. -P. 523–537.
9. Walsh F.A. *First Course in Electrochemical Engineering.* -London: Alresford Press, 1993.
10. Parsons R. *Handbook of electrochemical constants.* -London.: Butterworth Scientific Publications, 1959.
11. Феттер К. *Электрохимическая кинетика.* -Горький: Химия, 1967.
12. Vallejo M.E., Persin F., Innocent C. et al. // *Sep. & Purif. Techn.* -2000. -№ 21. -P. 61–69.

Поступила 27.11.2007