

ные токи на кобальтсодержащем сплаве были в 2.7—3.0 раза выше (рис. 2, кривая 1), чем на электродах из LaNi_5 (кривая 2), то есть эффективность заряда МН-электродов на основе сплава $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, имеющего более анодный равновесный потенциал и большую энтальпию гидридообразования, выше, чем исходного сплава. Отношение разрядной емкости к зарядной при этом составляло 50—80 %.

Таким образом, показано, что модифицированные GaAs-фотоаноды в сочетании с МН-катадами на основе сплавов LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ являются перспективными материалами для преобразования энергии солнечного света, при этом для фотоаккумулирующей системы более предпочтителен сплав, содержащий Co.

РЕЗЮМЕ. Досліджено ефективність перетворення сонячної енергії в фотоелектрохімічній системі, що містить модифікований Zn і Pt GaAs-фотоанод та катод на основі сплавів LaNi_5 і $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, який використовується для накопичення продукту фотоелектрохімічної реакції — водню. Показано, що така система дозволяє підвищити ефективність фотоперетворення та накопичення водню, при цьому найбільш переважним є використання катода на основі сплаву $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, який має більш анодний рівноважний потенціал та більшу ентальпію гідридування, ніж у сплаві LaNi_5 .

SUMMARY. The efficiency of solar energy conversion in an electrochemical system containing modified Zn and Pt GaAs-photoanode and the cathode on the

basis of LaNi_5 and $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ alloys used for accumulation of a product of an photoelectrochemical reaction — hydrogen is investigated. It is shown, that the photoelectrochemical system allows to increase efficiency of photoconversion and accumulation of hydrogen, thus application of the cathode is more preferable on the basis of $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ alloy having more anodic equilibrium potential and more enthalpy of hydrides formation than for LaNi_5 alloy.

1. Колбасов Г.Я., Городыский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит. -К: Наук. думка, 1993.
2. Русецкий И.А., Колбасов Г.Я., Даныко Д.Б. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 9–10. -С. 44–46.
3. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1983.
4. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. -М.: 1950.
5. Kolbasov G.Ya., Volkov S.V., Vorobets V.S., Rusetskii I.A. // Abstr. 55th ISE Annual Meeting, 19–24 September 2004, Saloniki, Greece. I. -P. 381.
6. Akito K., Sakurai Y.A. // J. Electrochem. Soc. -2001. -148, № 2. -P. A121–A125.
7. Солонин Ю.М., Колбасов Г.Я., Русецкий И.А. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: 36. наук. праць. -2004. -2, вип. 4. -С. 1275–1280.
8. Солонин Ю.М., Коломиец Л.Л., Скороход В.В. Сплавы—сорбенты водорода для Ni—МН-источников тока. -Киев: Препр. АН Украины. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, 1993.
9. Dan'ko D.B., Shcherbakova L.G., Muratov V.B. et al. // Abstr. IX Int. Conf. "Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials" (ICHMS' 2005), 5–11 September 2005, Sevastopol, Ukraine. -P. 336–339.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступила 17.06.2005

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

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

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Ni(II) С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Изучены процессы ионообменного равновесия для неорганических ионитов на основе гидрофосфата циркония и органического сильнокислотного ионита Dowex-50X2. Найдено, что, в отличие от органического ионита, присутствие в растворе ионов жесткости не влияет на сорбционную активность неорганического ионита по отношению к ионам Ni(II). Установлена возможность использования данного класса ионитов для извлечения никеля из растворов сложного катионного состава при электродеионизационной очистке растворов низкой концентрации.

© Л.М. Рождественская, Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков, 2006

В последнее время извлечение токсичных металлов, таких как Ni (II) и Cu (II), из низкоконцентрированных растворов осуществляется перспективным методом комбинированного ионного обмена и электродиализа (электродеионизации) [1, 2]. Для успешного применения данного метода используемые ионообменные материалы должны отвечать некоторым требованиям, а именно, достаточной селективностью по отношению к извлекаемому компоненту и высокой подвижностью сорбируемых ионов в фазе ионита.

На основании предварительных исследований [3] было установлено, что наибольшая подвижность ионов Ni (II) в фазе ионита и, как следствие, высокая степень очистки раствора методом электродеионизации наблюдается при использовании сильнокислотного органического ионита Dowex-50X2. Однако присутствие в растворе сопутствующих ионов жесткости значительно снижает этот показатель, поскольку наряду с ионами Ni (II) происходит перенос ионов Ca (II) и Mg (II). Поэтому дальнейшее улучшение показателей электродеионизационной очистки растворов от ионов никеля должно быть основано на использовании более селективных ионитов.

Известно, что неорганические иониты на основе гидрофосфата циркония (ГФЦ) проявляют селективность к ионам *d*-металлов [4]. В отличие от сильнокислотных органических ионитов, у которых поверхностные группы ионизированы в широком диапазоне pH и ионный обмен осуществляется в строго эквивалентном количестве, у неорганического слабокислотного ГФЦ количество доступных к обмену групп зависит от кислотности среды и в условиях ионного обмена часть ионообменных групп остается неионизированными. Поэтому сорбция ионов *d*-металлов может осуществляться не только за счет ионного обмена с протоном ионизированной группы, но и при дополнительном взаимодействии с гидроксильной группой ионита и кислородом фосфатной группы с образованием комплексов (неэквивалентный обмен). Поскольку ионы Ca (II) и Mg (II) не обладают способностью к комплексообразованию, то их поглощение из растворов происходит только по ионообменному механизму. Косвенным подтверждением комплексообразования при сорбции ионов Ni (II) может служить селективное поглощение этих ионов из комбинированных растворов.

В качестве объектов исследования был выбран ГФЦ с высоким содержанием воды (благо-

даря высокой подвижности ионов Ni (II) в его фазе). Методика получения гранулированных образцов включала приготовление золя диоксида циркония взаимодействием 1 М раствора ZrOCl₂ с 1 М NH₄OH при кипячении с обратным холодильником (pH золя составлял 1.5) с последующим осаждением гидрогеля 5 М раствором NaOH и фосфатированием гидрогеля 5 М H₃PO₄ при 100 °С в течение 1 ч. Часть полученного гидрогеля сохраняли в деионизированной воде, а часть подвергали сушке при температуре 70–80 °С. Перед проведением исследований гелевые образцы подвергали "мокрому" рассеву согласно методике [5] и отбирали фракцию 0.8–1 мм. Полная катионообменная емкость полученного ионита достигала 550 моль/м³ при мольном соотношении P : Z=1.45.

Селективность к ионам Ni (II) оценивали на основании форм изотерм сорбции, представляющих собой зависимости содержания данного противоиона в ионите от его содержания в растворе. Для их получения иониты обрабатывали растворами NiSO₄, начальная концентрация которых в присутствии 1 моль/л Ca (II) и 0.5 моль/л Mg (II) варьировалась в пределах 1·10⁻⁴–0.1 М. Соотношение объемов ионит : раствор составляло 1:100, время контакта 24 ч. Постоянство температуры поддерживалось с помощью жидкостного термостата UTU-2/77. После установления равновесия раствор отделяли от ионита и определяли концентрацию ионов в растворе атомно-абсорбционным методом с использованием спектрофотометра PU-SP9. Оставшийся ионит обрабатывали 2 М H₂SO₄ и аналогичным образом определяли содержание ионов в элюате. pH равновесного раствора измеряли при помощи иономера ЭВ-74.

Обычно селективности по отношению к сорбируемым ионам соответствует выпуклая кривая, лежащая выше диагонали, а селективности к ионам H⁺ — вогнутая, ниже диагонали. Числовым выражением селективности может быть коэффициент распределения (*K_d*), который равен отношению равновесных концентраций ионов в фазе ионообменника и раствора. Этот показатель особенно важен, если сорбируемый ион находится в малой концентрации.

Зависимости содержания ионов Ni (II) в ионите от концентрации равновесного раствора представлены на рис. 1. Видно, что для органического ионита полученная зависимость является типичной для сильнокислотного ионита с резким подъемом в области низких концентраций рас-

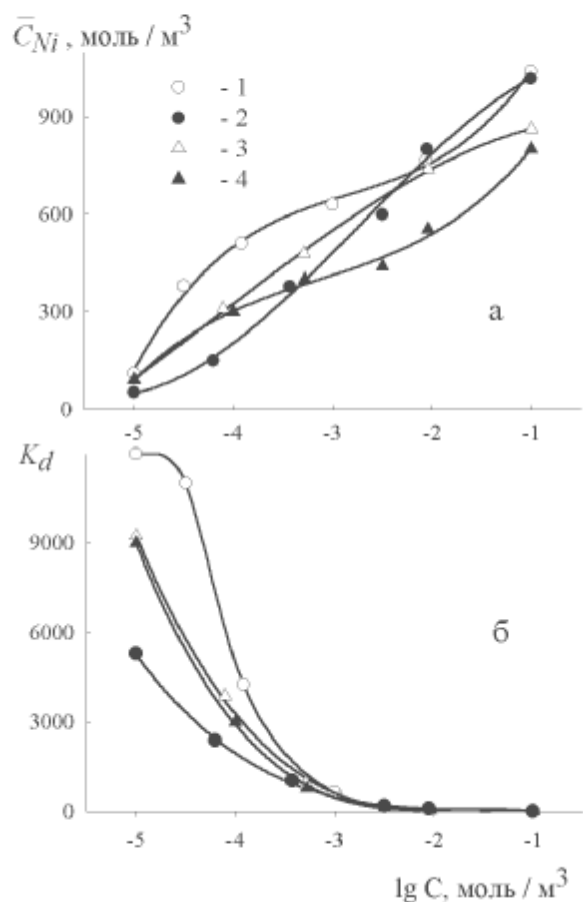


Рис. 1. Зависимость содержания ионов Ni^{2+} в ионите (а) и коэффициентов распределения K_d (б) от равновесной концентрации раствора при сорбции из индивидуальных (1, 3) и комбинированных растворов (2, 4) для органического ионита Dowex-50X2 (O, O) и неорганического ГФЦ (Δ, Δ).

твора и выраженной тенденцией к стабилизации в интервале концентраций 0.001—0.1 М. В то же время для ГФЦ изотермы имеют характерную для полифункциональных неорганических ионитов S-образную форму, где предпочтительно поглощается противоион, концентрация которого в растворе меньше [6]. Кроме того, в этом случае на форму изотермы может влиять поглощение противоиона без сольватной оболочки. Наибольшие величины поглощения ионов $\text{Ni}(\text{II})$ для ГФЦ наблюдаются в достаточно концентрированных растворах. Однако следует обратить внимание, что в слабokonцентрированных растворах наблюдается большая селективность. Сопоставление изотерм сорбции из комбинированных растворов показывает, что наличие посторонних ионов значительно снижает сорбируемость никеля органическим ионитом

при низких концентрациях, тогда как для ГФЦ это снижение наблюдается только в зоне высоких концентраций.

Анализ значений коэффициентов распределения при поглощении из различных растворов (рис. 1) показывает, что наличие посторонних ионов практически не влияет на избирательность сорбции неорганическим ионитом, но значительно уменьшает этот показатель в области низких концентраций для органической смолы.

Полученные результаты показали перспективность использования данного класса ионитов для очистки низкоконцентрированных никельсодержащих растворов, содержащих ионы жесткости методом электродеионизации. Нами была использована трехкамерная ячейка, описанная в работе [3], в центральном отделении которой помещали слой высокогидратированного ГФЦ. Для подтверждения эффективности применения ионита аналогичный эксперимент проводили с использованием стеклянных частиц.

При наложении электрического поля в условиях вынужденной конвекции за счет миграции ионов через объем раствора и диффузии в слое раствора у поверхности мембраны [7] происходит перенос катионов Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} из центрального отделения в катодное и раствор очищается. Зависимости количества ионов Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} на выходе из электродеионизационной ячейки от времени представлены на рис. 2, где видно, что наибольшее снижение концентрации наблю-

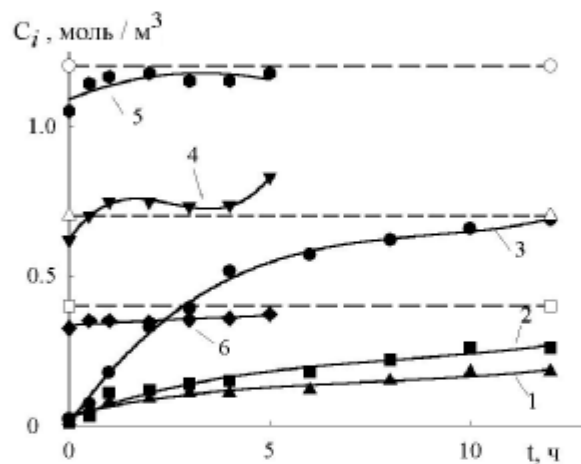


Рис. 2. Концентрация ионов Ni^{2+} (1, 4), Ca^{2+} (3, 5) и Mg^{2+} (2, 6) на выходе из электродеионизационной ячейки при очистке комбинированного раствора с использованием гидрофосфата циркония (1—3) и слоя инертных стеклянных частиц (4—6). Пунктирными линиями обозначены исходные концентрации Ni^{2+} (Δ), Ca^{2+} (O) и Mg^{2+} (\square) на входе в ячейку.

дается для ионов Ni^{2+} . При этом в режиме стабилизации достигается наибольшая степень очистки (70 %). В то же время для ионов жесткости этот показатель не превышает 35 %. При замене ионита на стеклянные инертные частицы очистка раствора от ионов не происходит. А в случае ионов Ni^{2+} концентрация на выходе из центрального отделения в некоторых случаях даже превышает исходную концентрацию ионов в растворе. Это связано с тем, что накопление катионов происходит также и в анодном отделении, при этом их концентрация может превышать такую в очищаемом растворе. Возникает диффузионный поток, направленный из анодного отделения в центральное и концентрация на выходе из ячейки превышает исходную. В общем случае эффективность очистки раствора уменьшается в ряду $\text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \geq \text{Mg}^{2+}$ (ГФЦ) и $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ (стекло).

На основании полученных данных о количестве Ni^{2+} в католите был рассчитан поток катионов через катионообменную мембрану (N_i) аналогично [8], который во всех случаях пропорционален концентрации извлекаемого компонента (C_i). Установлено, что при использовании ГФЦ перенос ионов осуществляется не только через раствор, но и через ионит. Замена стеклянных частиц на ГФЦ приводит к увеличению соотношения N_i/C_i для магния в 2 раза, никеля — в 2,5, кальция — почти в 3 раза. Несмотря на то, что в случае ГФЦ наивысшая степень очистки достигается для ионов Ni^{2+} , наибольшее соотношение N_i/C_i достигается для ионов Ca^{2+} . Это, очевидно, связано с частичным осаждением Ni^{2+} в виде нерастворимых гидроксосоединений на поверхности гранул ионита [9].

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

Поступила 22.07.2005

УДК 541.183

Е.О. Куделко, А.В. Пальчик, Т.В. Мальцева

ПОДВИЖНОСТЬ АДсорбированных ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} В ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРАТОВ Al, Zr, Sn, Ti

Исследованы транспортные свойства неорганических ионообменных материалов на основе оксигидратов Al, Zr, Sn, Ti по отношению к ионам Cd (II), Cu (II), Pb (II). Измерены значения удельной электропроводности индивидуальных и двойных материалов, содержащих адсорбированные ионы Cd (II), Cu (II), Pb (II). Обна-

РЕЗЮМЕ. Вивчено процеси йонообмінної рівноваги для неорганічних йонітів на основі гідрофосфату цирконію та органічного сильнокислотного йоніту Dowex-50X2. Знайдено, що наявність в розчині йонів жорсткості не впливає на сорбційну активність неорганічного йоніту щодо йонів Ni (II). Встановлено можливість використання даного класу йонітів для вилучення йонів Ni (II) з розчинів складного катіонного складу при електродейонізаційному очищенні розчину низької концентрації.

SUMMARY. Ion-exchange equilibrium process on the inorganic ion exchanger based on zirconium hydrophosphate (ZHP) with compare to organic acid ion exchanger Dowex-0X2 has been studied. It was found that presence of Ca (II) and Mg (II) ions have no influence on sorption activity of inorganic ion exchanger to Ni (II) ions. The possibility of ZHP usage for nickel ions removal from complex diluted solution under electrodeionization was established.

1. Mahmoud A., Muhr L., Vasiluk S. et al. // J. Appl. Electrochem. -2003. -**33**. -P. 875—884.
2. Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. // Ibid. -2002. -**32**, № 1. -P. 1—10.
3. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 3. -С. 418—424.
4. Стрелко В.В. // Сб.: Роль химии в охране окружающей среды. -Киев: Наук. думка, 1983.
5. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
6. Гельферих Ф. Иониты и ионный обмен. -М.: Изд-во иностр. лит, 1962.
7. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Певницкая М. В. Электрохимия ионитов. -Новосибирск.: Наука, Сиб. отд., 1972.
8. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. // Desalination. -2004. -**162**. -P. 179—189.
9. Grebenyuk V.D., Linkov V.M., Linkov N.A. et al. // J. Appl. Electrochem. -1998. -**28**, № 11. -P. 1189—1193.

© Е.О. Куделко, А.В. Пальчик, Т.В. Мальцева, 2006