

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

ружено, что в весьма разбавленных растворах двойные оксигидраты более электропроводны, чем индивидуальные. Эффективные подвижности ионов Cd (II), Cu (II), Pb (II) в двойных оксигидратах в 5—10 раз превышают таковые в индивидуальных.

Мембранные и, в частности, электромембранные (электродиализ) процессы очистки разбавленных водных растворов — экологически безопасная альтернатива классическому ионному обмену. В настоящее время электродиализ как технология обретает новые перспективы в электродеионизации [1], применяющейся именно для слабоконцентрированных (до 1—5 г/л) водных растворов. Удешевление процесса происходит за счет применения гранулированных ионообменных материалов в качестве межмембранного наполнителя. Математически было показано [2], что использование ионообменных наполнителей существенно увеличивает показатели массопереноса. Возможность применения электродеионизации для извлечения многозарядных катионов, например, меди и никеля, характеризующихся более низкими значениями подвижности по сравнению с однозарядными, также изучается [3—5].

Неорганические ионообменные материалы, в частности, оксиды алюминия, циркония, олова и титана, перспективны для целевого извлечения гидролизующихся ионных компонентов водных растворов (кадмий, свинец, цветные металлы и др.), а также органических загрязнителей с низкими константами ионизации [6, 7]. Высокие скорости транспорта ионов и ионизированных частиц в оксигидратных соединениях, получаемых с использованием золь-гель методик, обусловлены тем, что он протекает преимущественно в межзеренном пространстве, содержащем значительное количество молекул воды. Молекулы воды удерживаются на поверхности частиц лишь за счет слабых координационных и водородных связей и поэтому легкоподвижны. В разбавленных растворах повышается вероятность существования и, соответственно, адсорбции гидролизных форм многозарядных катионов, что позволяет предположить уменьшение энергии связи и улучшение кинетики. Подвижность адсорбированных частиц является главным фактором, определяющим энергозатраты при электродеионизации. Наиболее интересные объекты исследования — двойные оксигидраты, получаемые соосаждением различных гидроксидов; их преимуществами являются более высокие значения удельной поверхности и возможность задавать соотношение катионо- и анионообменных функций на стадии синтеза. Цель работы — сравнительное изучение подвижности ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , адсорби-

рованных оксигидратными (индивидуальными и двойными ионообменными материалами).

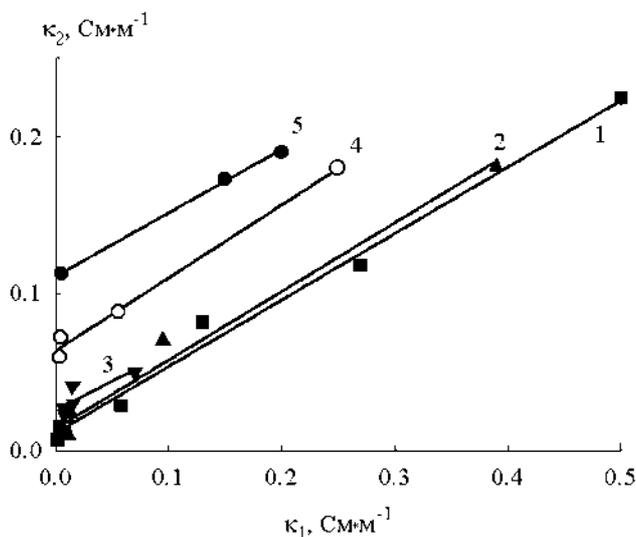
Для определения удельной электропроводности оксигидратов их насыщали ионами из 0.1 М растворов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ионообменный материал, залитый равновесным раствором, погружали в ячейку с титан-платинированными электродами и измеряли его сопротивление при помощи измерительной системы AUTOLAB и программы Frequency response analyzer на переменном токе в диапазоне частот от 10 до 100000 Гц. Чтобы определить влияние разбавления раствора на электропроводность оксигидрата произвели серию измерений сопротивления. Оксигидрат помещали в более разбавленный раствор и после установления ионообменного равновесия измеряли сопротивление раствора и системы оксигидрат—раствор. Удельное сопротивление оксигидрата (Ом) пересчитали в удельную проводимость ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) по формуле:

$$\sigma = C/R_{\text{изм}} \cdot 100,$$

где $C=0.45 \text{ см}^{-1}$ — постоянная ячейки; $R_{\text{изм}}$ — измеренное удельное сопротивление, Ом.

Значения подвижности адсорбированных катионов в оксигидратах рассчитывали по уравнению:

$$\bar{u}_i = \frac{\sigma}{F \cdot X_i},$$



Зависимости удельной электропроводности оксигидратов от электропроводности раствора CuCl_2 : 1 — $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 4 — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 5 — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Значения удельной электропроводности, объемной концентрации адсорбированных катионов и эффективной подвижности

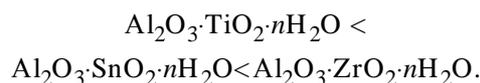
Оксигидрат	Ион	κ , См·м ⁻¹	X_i , (0.1 М) г-экв·м ⁻³	$\bar{u}_i \cdot 10^{-9}$, м ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹
ZrO ₂ ·nH ₂ O	Cu ²⁺	0.025	630	0.42
	Cd ²⁺	0.030	590	0.53
Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O	Cu ²⁺	0.028	1350	0.22
SnO ₂ ·nH ₂ O	Cu ²⁺	0.006	1040	0.06
TiO ₂ ·nH ₂ O	Cu ²⁺	0.010	1670	0.06
	Pb ²⁺	0.009	1750	0.05
Al ₂ O ₃ ·ZrO ₂ ·nH ₂ O	Cu ²⁺	0.112	324	3.63
	Pb ²⁺	0.105	480	2.30
Al ₂ O ₃ ·SnO ₂ ·nH ₂ O	Cu ²⁺	0.065	462	1.47
	Pb ²⁺	0.063	704	0.94
Al ₂ O ₃ ·TiO ₂ ·nH ₂ O	Cu ²⁺	0.025	399	0.66
	Pb ²⁺	0.020	593	0.35

где \bar{u}_i — подвижность i -иона в фазе оксигидрата, м²·В⁻¹·с⁻¹; σ — удельная электропроводность оксигидрата, См·м⁻¹; F — постоянная Фарадея, Кл·моль⁻¹; X_i — объемная концентрация i -иона в фазе оксигидрата, г-экв·м⁻³.

Зависимости удельной электропроводности системы оксигидрат—раствор от электропроводности равновесного раствора CuCl₂ приведены на рисунке, из которого видно, что с увеличением степени разбавления раствора проводимость оксигидратов выходит на предельное значение. Экстраполяцией полученных зависимостей на ось ординат получали предельные значения удельной электропроводности, которые использовали для расчета значений подвижности. Следует отметить, что предельные значения удельной проводимости двойных оксигидратов выше, чем индивидуальных. Наибольшим значением удельной электропроводности в ионной форме обладает оксигидрат Al₂O₃·ZrO₂·nH₂O. Как видно из представленных зависимостей, двойные оксигидраты обладают хорошей электропроводностью даже в сильно разбавленных растворах.

Эффективные подвижности ионов Cd (II), Cu (II), Pb (II) приведены в таблице. Из нее следует, что адсорбционная способность изучаемых

материалов к ионам свинца выше, чем к ионам меди. Необходимо отметить высокие транспортные характеристики именно двойных оксигидратов. Согласно полученным данным, подвижность двухзарядных ионов возрастает в ряду:



РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження транспортних властивостей неорганічних іонообмінних матеріалів на основі оксигідратів Al, Zr, Sn, Ti у відношенні до іонів Cd (II), Cu (II), Pb (II). Виміряно значення питомої електропроводності індивідуальних та подвійних матеріалів, які містять адсорбовані йони Cd (II), Cu (II), Pb (II). Знайдено, що в сильно розведених розчинах подвійні оксигідрати є більш електропровідними, чим індивідуальні. Ефективні рухливості йонів Cd (II), Cu (II), Pb (II) у подвійних оксигідратах є у 5—10 разів вище, ніж у індивідуальних.

SUMMARY. It was studied some transport properties of inorganic ion-exchangers. It was obtained conductivity of simple and double hydroxide materials in relation to adsorbed ions of cadmium, copper and lead according to resistance measurements. It was shown that double hydroxide materials have higher conductivity than simple ones and keep such even in very diluted solutions. It was calculated effective mobility of Cd (II), Cu (II), Pb (II) on ion-exchangers based on Al, Zr, Sn, Ti.

1. Katz W.E. // *Ultrapure Water*. -1999. -16. -P. 52—57.
2. Шапошник В.А., Григорчук О. В. // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. хим., биол.* -2000. -С. 13—19.
3. Koene L., Janssen L.J.J. // *Electrochim. Acta*. -2001. -47, № 5. -P. 695—703.
4. Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. // *J. Appl. Electrochem.* -2002. -32, № 1. -P. 1—10.
5. Мальцева Т. В., Василюк С.Л., Котвицкий А.Г., Каздобин К.А. // *Химия и технол. воды*. -2004. -26, № 5. -С. 450—458
6. Lackovic K, Angove M. J., Wells J. D., Johnson B.B. // *J. Colloid and Interface Sci.* -2003. -257, № 2. -P. 312—318.
7. Comninellis C., Pulgarin C. // *J. Appl. Electrochem.* -1993. -№ 23. -P. 108—112.