

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько

ДИФФУЗИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ КЕРАМИЧЕСКУЮ МЕМБРАНУ, МОДИФИЦИРОВАННУЮ НАНОСЛОЯМИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ИОНИТА

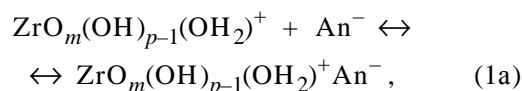
Исследован перенос хромат-анионов и серной кислоты через композиционные керамические мембраны, содержащие ионообменную составляющую — гидратированный диоксид циркония. Предложен оригинальный метод количественной оценки диффузионного потока электролита, ухудшающего зарядселективные свойства мембран, но обеспечивающего их анионообменную функцию. Найдено, что для мембран с размером пор 80—180 нм коэффициент диффузии H_2SO_4 находится в интервалах $(4.97\text{—}7.46)\cdot 10^{-10}$ и $(1.38\text{—}2.07)\cdot 10^{-9}$ $\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$ соответственно.

Хромовая кислота используется в гальванических процессах для получения коррозионно-устойчивых покрытий [1]. К сожалению, вовлечение в технологический цикл соединений Cr (VI) ухудшает экологическую чистоту процессов вследствие высокой токсичности, в частности, канцерогенной активности этих веществ [2]. Это предопределяет необходимость жесткого регулирования содержания хромат-ионов в сточных водах, сбрасываемых в водоемы как природного, так и искусственного происхождения [3].

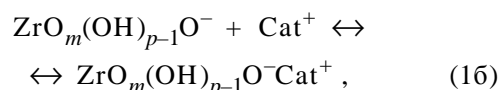
С целью уменьшения токсического воздействия анионы Cr (VI) восстанавливают до катионов Cr (III) используя, в частности, микроорганизмы [4]. Для непосредственного извлечения Cr (VI) из растворов применяют методы соосаждения [5], жидкостной экстракции [6], сорбции и ионного обмена с использованием анионообменных смол [7], смол типа ядро-оболочка, содержащих жидкий реагент [8], а также неорганических сорбентов на основе гидратированных оксидов [9]. Все вышеперечисленные методы связаны со значительным расходом химических реагентов и образованием вторичных отходов, требующих утилизации.

К практически безреагентным относятся электромембранные процессы, которые позволяют осуществлять непрерывную очистку раствора одновременно с концентрированием извлекаемых компонентов, что обеспечивает возможность возвращения последних в технологический цикл [10]. К сожалению, применение электромембранных технологий для извлечения Cr (VI) ограничено низкой стабильностью полимерных анионообменных мембран в присутствии окислителей [11].

В работе [12] была показана перспективность применения керамических мембран для очистки хромсодержащих стоков. В матрицу этих мембран была введена ионообменная составляющая — гидратированный диоксид циркония (ГДЦ). За счет этого мембраны в кислой среде приобрели анионообменные свойства:



а в щелочной — катионообменные:



здесь m и p — целые числа.

Детальное исследование миграционного переноса ионов Cr (VI) в композиционных мембранах показало, что последние по своим электрохимическим свойствам аналогичны полимерным гетерогенным мембранам: число переноса Cr (VI) не достигает 1 в условиях допредельного тока. Это, безусловно, обусловлено дополнительным диффузионным потоком электролита, направление которого противоположно миграционному [13]. При изучении мембран, характеризующихся в той или иной мере зарядовой селективностью, внимание акцентируется, в основном, на миграционном переносе ионов, а диффузия электролита, детерминирующая это свойство, как правило, не рассматривается. Таким образом, целью данного исследования является оценка вклада диффузии в перенос ионов через композиционные керамические мембраны.

© Ю.С. Дзязько, 2008

Изучены композиционные мембраны, представляющие собой инертную керамическую матрицу (производство INMA LTD, Украина), в которую были введены нанослои ионообменной составляющей (ГДЦ). Состав матрицы соответствовал Al_2O_3 (30 % мас.) и ZrO_2 (30 % мас.), пористость составляла 40 %, эффективный диаметр пор — $1.9 \cdot 10^{-7}$ м, а площадь поверхности — $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Мембраны были изготовлены в форме трубок с толщиной стенок $1 \cdot 10^{-3}$ м, внешний диаметр которых составлял $1.2 \cdot 10^{-2}$ м. Методика введения нанослоев ионообменника в матрицу включала обработку мембраны золам ГДЦ, перевода золя в гидрогель раствором NH_4OH и сушку при 420 К [12, 14], которая обеспечивала трансформацию гидрогеля в ксерогель. Данную процедуру осуществляли 1- (мембрана марки ГДЦ-1), 4- (ГДЦ-4) и 7-кратно (ГДЦ-7). Размер пор мембран определяли при помощи ртутного порометра Promoter 2000.

Экспериментальная установка состояла из двухкамерной цилиндрической ячейки, двух независимых жидкостных цепей и измерительного оборудования [12]. Высота ячейки, изготовленной из нержавеющей стали, составляла 0.13 м, а внутренний диаметр — $1.6 \cdot 10^{-2}$ м. Внутри цилиндра вдоль аксиальной оси располагался цилиндрический родиевый стержень диаметром $5 \cdot 10^{-3}$ м, выполнявший роль анода. Внутренняя поверхность цилиндра, которая служила катодом, была покрыта слоем шероховатой платины. Трубчатую мембрану фиксировали между двумя цилиндрическими электродами, таким образом, в ячейке образовывались электродные камеры. Аксиальные оси мембраны, цилиндра и стержня совпадали.

Объем раствора H_2SO_4 (начальная концентрация $5 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$), циркулировавшего через анодное отделение со скоростью $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, составлял $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$. Раствор, содержащий $2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ Cr (VI), приготовленный из $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (рН 7), в проточном режиме прокачивали через катодное отделение со скоростью $9.3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Электролиз осуществляли при плотностях тока 2—10 $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$. Растворы, подаваемые как в анодное, так и в катодное отделение, термостатировали при 298 К. Длительность электролиза составляла $2.88 \cdot 10^4$ с. Аналогичные эксперименты были проведены в условиях разомкнутой цепи.

Скорость переноса ионов Cr (VI) в анодное отделение оценивали, анализируя пробы анолита атомно-абсорбционным методом. После каждого эксперимента мембрану извлекали из ячейки и промывали последовательно раствором H_2SO_4 ,

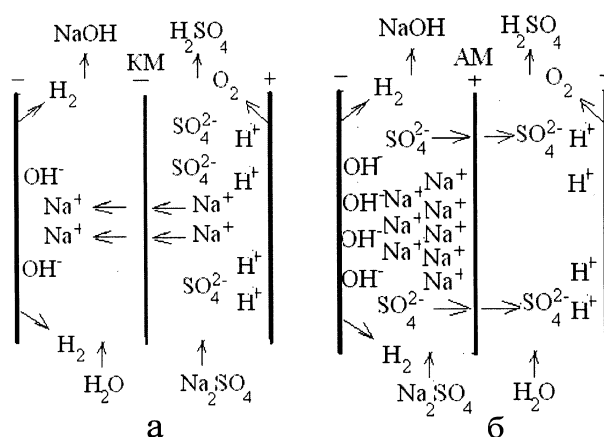
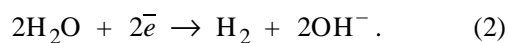


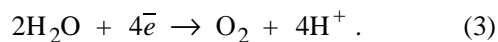
Рис. 1. Схема переноса ионов через катионообменную (а) и анионообменную (б) мембраны в мономембранной электролизной системе в условиях, когда ток не достигает предельного значения. Перенос H^+ и OH^- ионов, накапливающихся в электродных отделениях, не приведен.

концентрация которого составляла $2 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, и деионизированной водой до исчезновения желтой окраски мембраны.

Рассмотрим процесс мембранного электролиза, при котором из раствора извлекаются ионы только одного знака заряда. Рис. 1 иллюстрирует транспорт ионов в такой системе на примере индивидуального раствора электрохимически инертного электролита Na_2SO_4 , когда ток, обусловленный переносом либо катионов, либо анионов не достигает предельного значения. Для упрощения транспорт образующихся ионов H^+ (OH^-) на рисунке не приведен. Если электродные отделения разделены катионообменной мембраной, поток ионов, в данном случае катионов Na^+ , направлен из анодного отделения в катодное. Заряд катионов компенсируется ионами OH^- , образующимися вследствие разложения воды:



В анодном отделении остаются анионы SO_4^{2-} , компенсируемые ионами H^+ , которые генерируются на аноде:



При разделении электродных пространств анионообменной мембраной поток анионов SO_4^{2-} направлен в анодное отделение. Таким образом, в катодном пространстве образуется раствор NaOH , а в анодном — H_2SO_4 . Концентрация щелочи и кислоты в электродных отделениях определяется плотностью тока с одной стороны и скоростью

Т а б л и ц а 1

Характеристики композиционных керамических мембран, числа переноса Cr(VI) и коэффициенты диффузии H₂SO₄

Мем- брана	Полная ионообменная емкость, моль·кг ⁻¹	Макси- мальный диаметр пор, м	Толщина слоя ГДЦ в порах, м	$t_{Cr,м}$ (стационарный электродиализ)		$t_{Cr,м}$ ($\tau=0$ с)		$D_{H_2SO_4, м}$ (перенос SO ₄ ²⁻ —HSO ₄ ⁻), м ² ·с ⁻¹	
				$i=2^*$	$i=8^*$	$i=2^*$	$i=8^*$	$i=2^*$	$i=8^*$
ГДЦ-1	4.5·10 ⁻³	1.8·10 ⁻⁷	5.00·10 ⁻⁹	0.03	0.39	0.10	0.75	1.24·10 ⁻⁹ — 1.86·10 ⁻⁹	1.38·10 ⁻⁹ — 2.07·10 ⁻⁹
ГДЦ-4	9.2·10 ⁻³	1.4·10 ⁻⁷	2.50·10 ⁻⁸	0.06	0.58	0.33	0.84	8.34·10 ⁻¹⁰ — 1.39·10 ⁻⁹	8.84·10 ⁻¹⁰ — 1.32·10 ⁻⁹
ГДЦ-7	1.0·10 ⁻²	8.3·10 ⁻⁸	5.35·10 ⁻⁸	0.13	0.67	0.60	0.91	5.47·10 ⁻¹⁰ — 8.29·10 ⁻¹⁰	4.97·10 ⁻¹⁰ — 7.46·10 ⁻¹⁰

* $i=i_{Cr,пр}$, А·м⁻²

потока растворов — с другой. Когда ток достигает предельного значения, на мембране начинается разложение воды. Ионы OH⁻, образующиеся на поверхности катионообменной мембраны со стороны анодного отделения, компенсируются протонами, генерирующимися на аноде. В то же время ионы H⁺ мигрируют через мембрану в катодное отделение и нейтрализуются гидроксил-ионами, образующимися на катоде. В случае анионообменной мембраны ионы H⁺ у ее поверхности со стороны катода нейтрализуются OH⁻, а ионы OH⁻, переносимые через мембрану, — ионами H⁺, генерирующимися на аноде. Следовательно, при превышении предельного тока величины рН католита и анолита не зависят от тока, а детерминируются только скоростью потока растворов.

При отсутствии побочных реакций на электродах с участием H⁺, OH⁻ или воды, а также гидролиза ионов, концентрация OH⁻ в католите (C_{ОН,к}), отделенном от анодного пространства плоской идеально селективной анионообменной мембраной, составляет:

$$C_{ОН,к} = \frac{z_{ан}}{z_{кат}} \frac{\int_{\tau_1}^{\tau_2} N_{ан,м} d\tau}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} v_k d\tau} = \frac{\int_{\tau_1}^{\tau_2} i d\tau}{z_{ОН} F \int_{\tau_1}^{\tau_2} v_k d\tau}, \quad (4)$$

где z — валентность; S — эффективная площадь мембраны; N_M — поток через мембрану; τ — время; v — объемная скорость потока католита; i — плотность тока; F — постоянная Фарадея; индексы “кат” и “ан” отвечают катионам и анионам соответственно, а “к” — католисту. Поток в

анолит определяется по уравнению:

$$N_{ан,м} = \frac{V_a}{S} \frac{dC_{ан,а}}{d\tau}. \quad (5)$$

Здесь V — объем анолита; C — концентрация анионов в объеме раствора, индекс “а” соответствует анолиту.

Рассмотрим более сложный случай переноса Cr(VI) через керамические композиционные мембраны, ионообменная емкость и максимальный диаметр пор которых указаны в табл. 1. Толщину слоя ионита в порах мембраны рассчитывали как разность между радиусом пор матрицы и мембраны.

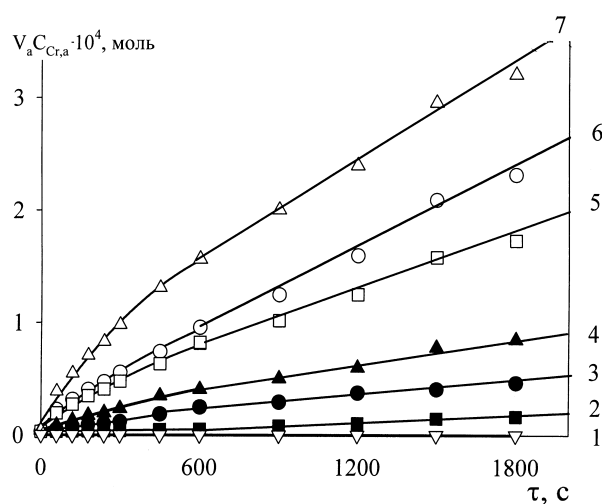


Рис. 2. Количество Cr(VI) в анолите как функция времени диализа (1) и электродиализа при 2 (2–4) и 8 (5–7) А·м⁻². Данные приведены для $\tau=0$ –35 мин. Катодное и анодное пространства были разделены мембранами ГДЦ-1 (1, 2, 5), ГДЦ-4 (3, 6) и ГДЦ-7 (4, 7).

На рис. 2 в качестве примера представлены зависимости количества Cr (VI) в анодном отделении ($C_{Cr,a}V_a$, где индекс "Cr" соответствует аниону Cr (VI), V_a — объем анолита) от времени в интервале $0-2.1 \cdot 10^3$ с. Было найдено, что в случае мембраны ГДЦ-1 объем анолита увеличивался со скоростью $(1.1-5.5) \cdot 10^{-12} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ в зависимости от тока. Если катодное и анодное отделения были разделены мембранами ГДЦ-2 и ГДЦ-3, изменение объема анолита не наблюдалось.

На кривых заметен подъем ($0-600$ с) и линейный участок, соответствующий стационарному состоянию. Видно, что возрастание тока от 2 до $8 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ приводит к увеличению скорости переноса анионов через мембраны, при этом потоки

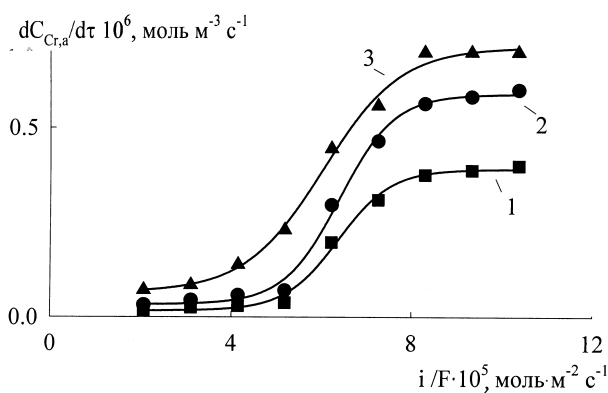


Рис. 3. Зависимости $\frac{dC_{Cr,a}}{dt}$ от $\frac{i}{F}$ для мембран ГДЦ-1 (1), ГДЦ-4 (2) и ГДЦ-7 (3).

Cr (VI) в анолит намного выше, чем в условиях разомкнутой цепи.

Величины $\frac{dC_{Cr,a}}{dt}$, рассчитанные из угла наклона линейных участков кривых $C_{Cr,a}V_a-\tau$, приведены на рис. 3 как функции i/F (плотность тока рассчитывали по внешней поверхности мембраны). Видно, что во всех случаях кривые демонстрируют 3 участка: медленное увеличение в интервале $(2-4) \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, резкий подъем $((4-8) \cdot 10^{-5})$

Т а б л и ц а 2

Расчет коэффициентов массопереноса

Ион, электролит	S^* , м^2	u , $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	L , м	d , м	D , $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	k , $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Cr (VI) (перенос из катодного отделения)	$5.89 \cdot 10^{-5}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$	0.13	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-9}$	$5.95 \cdot 10^{-6}$
H_2SO_4 (перенос из анодного отделения)	$8.80 \cdot 10^{-5}$	$2.60 \cdot 10^{-2}$	0.13	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$2.57 \cdot 10^{-9}$	$2.74 \cdot 10^{-5}$

* Площадь поперечного сечения электродного отделения.

моль $\cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) и плато при более высоких значениях i/F .

Напряжение на ячейке возрастало пропорционально току, а величина pH раствора на выходе из катодного отделения также увеличивалась с возрастанием плотности тока, оставаясь, тем не менее, постоянной во времени. Например, для мембраны ГДЦ-4 величина pH увеличивалась от 5.3 до 6 ($2-4 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$), от 6 до 7 ($5-8 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$) и от 7 до 7.4 ($8-10 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$). Во всех случаях присутствие K^+ в анолите не было обнаружено.

Сделаем теперь некоторые количественные оценки. Для идеально селективной плоской мембраны в отсутствие фонового электролита выполняется уравнение материального баланса [15]:

$$\frac{it_{Cr,M}}{z_{Cr}F} = \frac{it_{Cr,K}}{z_{Cr}F} + k_{Cr,K} (C_{Cr,K} - C_{Cr,K}^0), \quad (6)$$

где $t_{Cr,M}$ и $t_{Cr,K}$ — числа переноса Cr (VI) в мембране и растворе католита соответственно; $C_{Cr,K}$ и $C_{Cr,K}^0$ — концентрация Cr (VI) в католите и приповерхностном слое мембраны со стороны катода соответственно (здесь и далее индекс "0" отвечает приповерхностному слою раствора); $k_{Cr,K}$ — коэффициент массопереноса Cr (VI) в католите. В условиях предельного тока $C_{Cr,K}^0=0$, таким образом, диффузионная составляющая уравнения (6) равна $k_{Cr,K}C_{Cr,K}$. При этом для цилиндрической мембраны уравнение материального баланса можно записать следующим образом:

$$\frac{it_{Cr,M}}{z_{Cr}F} = \frac{S_{M,K}}{S_{M,a}} \left(\frac{it_{Cr,K}}{z_{Cr}F} + k_{Cr,K}C_{Cr,K} \right), \quad (7)$$

где $S_{M,a}$ и $S_{M,K}$ — площадь поверхности мембраны, обращенной к аноду и катоду соответственно. Множитель $S_{M,K}/S_{M,a}$ связан с различной плотностью тока на отдающей и принимающей сторонах цилиндрической мембраны. Коэффициент массопереноса может быть рассчитан из уравнения Левека для ламинарного потока в вертикальной колонне [16]:

$$i_{Cr,пр} = \left(1 + \frac{z_{Cr}}{z_K} \right) z_{Cr} F k_{Cr,K}, \quad (9a)$$

$$\frac{k_{Cr,k}d}{D_{Cr}} = 1.62 \left(\frac{d_k^2 u_k}{LD_{Cr}} \right)^{0.33} \quad (8)$$

Здесь D_{Cr} — коэффициент диффузии Cr (VI) в растворе ($1.13 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); u_k — линейная скорость потока раствора католита; d_k — расстояние между катодом и мембраной; L — высота ячейки. Параметры уравнения (8) и рассчитанный коэффициент массопереноса приведены в табл. 2. Поскольку в католите практически отсутствует фоновый электролит, для предельного тока с отдающей стороны мембраны справедливо:

$$i_{Cr,np} = \left(1 + \frac{z_{Cr}}{z_k} \right) z_{Cr} F k_{Cr,k} C_{Cr,k}, \quad (9a)$$

а при $i=i_{Cr,np}$ уравнение материального баланса выглядит следующим образом:

$$\frac{i_{Cr,np} t_{Cr,m}}{z_{Cr} F} = \frac{S_{M,K}}{S_K} \left(1 + \frac{z_{Cr}}{z_k} \right) k_{Cr,k} C_{Cr,k}. \quad (9б)$$

При концентрации Cr (VI) 2 моль·м⁻³ в слабощелочном растворе доминируют ионы HCrO_4^- ($i_{Cr,np}=2.3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$), а в нейтральной области — ($i_{Cr,np}=8.3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$). Последняя величина находится в удовлетворительном соответствии с экспериментальными результатами ($\approx 8 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$). Для этой плотности тока, а также для теоретически рассчитанной величины $i_{Cr,np}$ были рассчитаны числа переноса Cr (VI) (табл. 1) из наклона прямолинейных участков зависимостей $C_{Cr,a} V_a - \tau$. Величины $t_{Cr,m}$ полученные таким способом, меньше 1, что указывает на неидеальную селективность композиционных керамических мембран.

Отклонение $t_{Cr,m}$ от 1 при $i=i_{Cr,np}$ несомненно, обусловлено диффузией анионов из анодного отделения. Следует подчеркнуть, что для обеспечения электронейтральности раствора католита возможна только совместная диффузия анионов и катионов. Для неидеально селективных плоских мембран при $\tau=0$ и $i=i_{Cr,np}$ справедливо [10, 13]:

$$\begin{aligned} \frac{i_{Cr,np} t_{Cr,k}}{z_{Cr} F} + k_{Cr,k} C_{Cr,k} + \frac{D_{H,M}}{l_M} (C_{H,a}^o - C_{H,k}^o) + \\ + \frac{D_{SO_4,M}}{l_M} C_{SO_4,a}^o = k_{H,a} (C_{H,k}^o - C_{H,a}^o) + \\ + k_{SO_4,a} (C_{SO_4,a}^o - C_{SO_4,a}) + \frac{i_{np} t_{Cr,m}}{z_{Cr} F}, \quad (10) \end{aligned}$$

здесь l_M — толщина мембраны.

При этом для цилиндрических мембран

$$\frac{D_{H,M}}{l_M} (C_{H,a}^o - C_{H,k}^o) = \frac{S_{M,a}}{S_{M,K}} k_{H,a} (C_{H,k}^o - C_{H,a}^o) \text{ и}$$

$$\frac{D_{SO_4,M}}{l_M} C_{SO_4,a}^o = \frac{S_{M,a}}{S_{M,K}} k_{SO_4,a} (C_{SO_4,a}^o - C_{SO_4,a}).$$

Из уравнения (10) видно, что диффузионный перенос ионов H^+ в катодное отделение лимитируется их концентрацией в приповерхностном слое мембраны со стороны катодного отделения: чем выше величина $C_{H,M}^o$, тем меньше поток H^+ в католит. Учитывая электронейтральность раствора, $z_{SO_4} \frac{D_{H,M}}{l_M} (C_{H,a} - C_{H,k}^o) = z_H \frac{D_{SO_4,M}}{l_M} C_{SO_4,a}^o$.

Таким образом, необходимо рассматривать не диффузию катионов или анионов в катодное отделение, а диффузию электролита, в данном случае H_2SO_4 , ограниченную концентрацией H^+ в приповерхностном слое мембраны, обращенном к катоду. При этом уравнение (10) для плоских мембран упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{i_{Cr,np} t_{Cr,k}}{z_{Cr} F} + k_{Cr,k} C_{Cr,k} + \frac{D_{SO_4,M}}{l_M} C_{H_2SO_4,k} = \\ = k_{H_2SO_4,a} (C_{H_2SO_4,k} - C_{H_2SO_4,a}^o) + \frac{i_{Cr,np} t_{Cr,m}}{z_{Cr} F}. \quad (11) \end{aligned}$$

В случае цилиндрических мембран, решив систему уравнений с учетом различной площади отдающей и принимающей сторон:

$$\begin{aligned} \frac{i_{Cr,np} (1-t_{Cr,m})}{(z_H + z_{SO_4}) F} = \frac{D_{H_2SO_4,M}}{l_M} C_{H_2SO_4,k}; \\ \frac{i_{Cr,np} (1-t_{Cr,m})}{(z_H + z_{SO_4}) F} = \frac{S_{M,a}}{S_{M,K}} k_{H_2SO_4,a} \cdot \\ \cdot (C_{H_2SO_4,a} - C_{H_2SO_4,a}^o) \quad (12) \end{aligned}$$

получаем:

$$\begin{aligned} D_{H_2SO_4,M} = \\ \frac{S_{M,a}}{S_{M,K}} k_{H_2SO_4,a} l_M \frac{i_{Cr,np} (1-t_{Cr,m})}{(z_H + z_{SO_4}) F} \\ = \frac{S_{M,a}}{S_{M,K}} k_{H_2SO_4,a} C_{H_2SO_4} + \frac{i_{Cr,np} (1-t_{Cr,m})}{(z_H + z_{SO_4}) F}. \quad (13) \end{aligned}$$

Уравнения (10)—(13) адекватно отражают состояние системы при выполнении некоторых условий. Так, предполагается отсутствие термодинамически возможных побочных реакций на катоде, влияющих на кислотность раствора. К таким реакциям следует отнести восстановление O_2 и H_2O_2 , а также $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(OH)}_3$. Учитывая, что плотность тока при напряжении меньшем, чем сумма электродных потенциалов, составляла

0.3—0.4 А·м⁻², что значительно меньше $i_{Cr,пр}$ такое допущение следует рассматривать как вполне справедливое. Помимо этого, вследствие низкой обменной емкости, мембрана практически не способна аккумулировать ионы, что увеличивает достоверность результатов.

Важным фактором, определяющим зарядовую селективность мембраны, является отсутствие миграционного потока ионов Н⁺ в катодное отделение. При одновременной миграции катионов и анионов в условиях $i=i_{пр,Cr}$ величина тока, несомненно, определяется переносом не только Cr (VI), но и Н⁺:

$$i = i_{пр,Cr} = \frac{S_{м,к}}{S_{м,а}} \left(1 + \frac{z_{Cr}}{z_{к}}\right) z_{Cr} F k_{Cr,к} C_{Cr,к} - z_{H} F N_{H} \quad (14)$$

Здесь N_H — поток ионов Н⁺ через мембрану. Величина $N_{H,а}$ включает, в свою очередь, диффузионную и миграционную составляющие потока через анолит, а также слагаемое, отражающее перенос через мембрану ионов Н⁺, образующихся вследствие разложения воды на поверхности мембраны со стороны анода (в случае, когда ток, обусловленный переносом Н⁺ в анолите, превышает предельное значение).

Из уравнения (14) следует, что при одновременном миграционном переносе Cr (VI) и Н⁺ предельный ток, полученный экспериментально, должен быть ниже предельного значения. В нашем случае полученное опытным путем значение $i_{Cr,пр}$ (8.3 А·м⁻²) соответствует экспериментальной величине. Более того, одинаковые значения $i_{пр,Cr}$, полученные для мембран с различными числами переноса Cr (VI), позволяют заключить, что вклад миграционного потока Н⁺ через мембрану, по крайней мере, несущественен. В то же время диффузия электролита не влияет на величину предельного тока: третье и четвертое слагаемые левой части уравнения (10) равны соответственно первому и второму слагаемым правой части.

Еще одним экспериментальным подтверждением справедливости предположения о несущественном вкладе миграции Н⁺ является установленная ранее независимость потока Cr (VI) через мембрану от концентрации кислоты в анолите [12]. Электроосмотический перенос воды через мембрану ГДЦ-1 в анодное отделение также демонстрирует селективность мембраны по отношению к анионам.

Термодинамические расчеты показывают, что в растворе, содержащем 5 моль·м⁻³ Н₂SO₄ (рН 2), соотношение объемных концентраций SO₄²⁻

и HSO₄⁻ составляет примерно 7:3. Следовательно, необходимо учитывать также диффузию и анионов HSO₄⁻, при этом диффузионный поток кислоты составляет

$$\frac{i_{Cr,пр}(1-t_{Cr,м})}{(z_H + z_{HSO_4})F}$$

При $\tau > 0$ хромат-анионы накапливаются в анолите, таким образом, в катодит диффундирует как серная, так и хромовая кислота.

Для нахождения чисел переноса Cr (VI) при $\tau=0$ участки кривых в интервале 60—360 с (для элиминирования стартового эффекта) экстраполировали на ось ординат, начальный поток был найден из наклона полученной кривой к оси абсцисс. Величины $t_{Cr,м}$ были определены из соотношения

$$\frac{i_{Cr,м}}{z_{Cr} F} = \frac{V_a}{S_{м,к}} \frac{dC_{Cr}}{d\tau} \quad (\text{табл. 1}).$$

Видно, что начальные числа переноса Cr (VI) значительно превышают величины, рассчитанные для стационарного состояния, несмотря на то, что диффузионный поток электролита лимитирован концентрацией Н⁺ у поверхности мембраны со стороны катода. Данный факт обусловлен, очевидно, диффузионным переносом полимеризованных форм хромат-ионов, образующихся у поверхности мембраны, обращенной к аноду, при накоплении Cr (VI) в анолите.

В случае мембраны ГДЦ-1 электроосмос может приводить к кажущемуся увеличению чисел переноса, тем не менее экстраполяция криволинейных участков зависимостей $C_{Cr,а} V_a - \tau$ на 0 позволяет минимизировать это искажение. Таким образом, при $\tau=0$ величина $t_{Cr,м}$ наиболее приближена к реальной, в то же время данное значение, полученное из прямолинейных участков, может не совпадать с реальным. Для ГДЦ-1 и ГДЦ-2 перенос воды в анодное отделение не наблюдается, соответственно, числа переноса $t_{Cr,м}$ рассчитанные для различных участков кривой $C_{Cr,а} V_a - \tau$, в наибольшей степени соответствуют реальным значениям.

На основании полученных результатов рассчитаны коэффициенты диффузии Н₂SO₄ в мембранах. Значения, полученные для двух величин $i_{Cr,пр}$: ≈ 2 А·м⁻² (рассчитанной теоретически) и 8 А·м⁻² (найденной экспериментально) находятся в хорошем соответствии. Следует отметить, что по мере уменьшения максимального диаметра пор мембран от 180 до 80 нм и увеличения ионообменной емкости последних величина $D_{H_2SO_4,м}$ существенно снижается. Даже для мембраны с диаметром пор 180 нм коэффициент диффузии

H₂SO₄ ниже соответствующей величины в растворе ($D_{H_2SO_4} = 2.57 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), полученной по уравнению [18]:

$$D_{H_2SO_4} = \frac{(z_H + z_{SO_4})D_H D_{SO_4}}{z_H D_H + z_{SO_4} D_{SO_4}}. \quad (15)$$

Мембрана с диаметром пор 80 нм демонстрирует, в среднем, 4-кратное снижение $D_{H_2SO_4,м}$ по сравнению с $D_{H_2SO_4}$.

В случае мембран, ионообменная функция у которых отсутствует, двукратное уменьшение коэффициента диффузии по сравнению с раствором наблюдается только при диаметре пор 12—20 нм [19]. Таким образом, введение в матрицу нанослоев ионообменной составляющей способствует нарастанию зарядселективной способности мембран. Тем не менее диффузия кислоты предотвращает трансформацию функции керамической мембраны, содержащей амфотерный ГДЦ, из анионообменной в биполярную.

РЕЗЮМЕ. Досліджено перенос хромат-аніонів і сірчаної кислоти через композиційні керамічні мембрани, що містять йонообмінну складову — гідратований діоксид цирконію. Запропоновано оригінальний метод кількісної оцінки дифузійного потоку електроліту, що погіршує зарядселективні властивості мембран, але забезпечує їх аніонообмінну функцію. Знайдено, що для мембран із розміром пор 80—180 нм коефіцієнт дифузії H₂SO₄ знаходиться в інтервалах $4.97 \cdot 10^{-10}$ — $7.46 \cdot 10^{-10}$ та $1.38 \cdot 10^{-9}$ — $2.07 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ відповідно.

SUMMARY. The transport of chromate-anions and sulphuric acid through ceramic membranes, which contain hydrated zirconium dioxide as ion-exchange component, was investigated. The original method providing a quantitative estimation of diffusion flux of electrolyte, which deteriorates charge-selective properties of the membranes but supports their anion-exchange function, has been proposed. It was found that the diffusion coefficients of H₂SO₄ are within the intervals of $4.97 \cdot 10^{-10}$ — $7.46 \cdot 10^{-10}$ and $1.38 \cdot 10^{-9}$ — $2.07 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ for the membranes with
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

an average pore diameter of 80—100 nm.

1. Rocco A.M., Nogueira T.M.C., Simao R.A., Lima W.C. // Surf. Coat. Technol. -2004. -**179**, № 2. -P. 135—144.
2. Michaels D., Lurie P., Monforton C. // J. Occup. Environ. Med. -2006. -**48**, № 10. -P. 995—997.
3. Kowalski Z., Gollinger-Tarajko M. // Waste Management. -2003. -**23**, № 8. -P. 771—783.
4. Viti C., Mini A., Ranalli G. et al. // Appl. Soil Ecology. -2006. -**34**, № 2. -P. 125—139.
5. Tang Yu., Evert J., Elzinga E.J. et al. // Geochim Cosmochim. Acta. -2007. -**71**, № 6. -P. 1480—1493.
6. Senol A. // Separ. Purif. Technol. -2004. -**36**, № 1. -P. 63—75.
7. Sengupta A.K. Chromate Ion Exchange, Ion Exchange Technology: advances in pollution control. -Lancaster.: Technomic Publishing, 1995.
8. Saha B., Gill R.J., Bailey D.G. et al. // React. Funct. Polym. -2004. -**60**. -P. 223—244.
9. Wu C.-H., Lo S.-L., Lin C.F. // Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects. -2000. -**166**, № 1—3. -P. 251—259.
10. Гребенюк В.Д. Электродиализ. -Киев: Техника, 1976.
11. Frenzel I. Waste minimization in chromium plating industry. -Enschede.: Univ. Twente, 2005.
12. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // J. Appl. Electrochem. -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
13. Шапошник В.А. // Соросовский образоват. журн. -1999. -№ 2. -С. 71—77.
14. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Васильюк С.Л. // Журн. прикл. химии.-2006. -**79**, № 5. -С. 778—782.
15. Walsh F. A First Course in Electrochemical Engineering. -London: Alresford Press, 1993.
16. Ciborowski J. Podstawy Inzynierii Chemicznej. -Warsawa: Nauk.-Techn. Wyd., 1965.
17. Дзязько Ю.С., Ланик Ф., Махмуд А. и др. // Сер. Критические технологии. Мембраны. -2005. -**28**, № 4. -С. 30—34.
18. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. -М.: Высш. шк., 1978.
19. Стримова Е.А. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04. -Санкт-Петербург, 2007.

Поступила 06.07.2007

УДК 546.42'654'631

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ СКАНДАТИВ (SrO)(LaScO₃)_n ІЗ СИСТЕМ

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак, 2008