



УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

© 2009

Член-корреспондент НАН України В. Н. Беляков, Ю. С. Дзязько,
С. Л. Василюк, Л. М. Рождественская

Транспорт анионов Cr(VI) через неорганический ионит и нанокпозиционную керамическую мембрану

Досліджено перенос аніонів Cr(VI) у системі гідрогель гідратованого діоксиду цирконію — керамічна мембрана, яка модифікована наночастинками ксерогелю цього іоніту. Розроблено метод визначення рухомості іонів у фазі іоніту, який враховує роль мембрани як сорбційного бар'єру, її концентраційну поляризацію та електричний опір шару іоніту. За нашими висновками, одним з основних факторів, що визначає транспорт іонів у системі, є опір композиційної мембрани. Визначений коефіцієнт дифузії Cr(VI) у фазі іоніту — $2,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Хромовая кислота широко используется в гальванических процессах для получения коррозионно-устойчивых покрытий [1]. К сожалению, соединения Cr(VI) характеризуются высокой токсичностью, в частности канцерогенным действием [2]. В связи с этим природоохранным законодательством выдвигаются жесткие требования к содержанию Cr(VI) в сточных водах.

Для извлечения следовых количеств Cr(VI) из сточных вод обычно используют сорбционный или ионообменный метод [3], связанный с использованием значительных объемов реагентов для регенерации сорбентов. Комбинирование ионного обмена и электродиализа (электродеионизация) позволяет исключить применение реагентов [4]. Полимерные анионообменные материалы, традиционно используемые в таких процессах, разрушаются под действием Cr(VI) [5]. Для электродиализного и электродеионизационного извлечения Cr(VI) нами были предложены химически стабильные неорганические ионит на основе гидрогеля гидратированного диоксида циркония (ГДЦ) и керамические мембраны, модифицированные наночастицами ксерогеля ГДЦ [6–8]. Цель настоящего сообщения — оценка параметров электрохимически стимулированного переноса анионов Cr(VI) в системе неорганический ионит — композиционная керамическая мембрана.

Гидрогель ГДЦ синтезировали, согласно методам работ [8, 9]. Полученный материал обладал следующими характеристиками: содержание воды 85%, размер частиц 0,6–1,0 мм, полная обменная емкость 280 (Na⁺) и 300 (Cl⁻) моль · м⁻³, рН ТНЗ 2,8, обменная емкость при данном значении рН 100 моль · м⁻³.

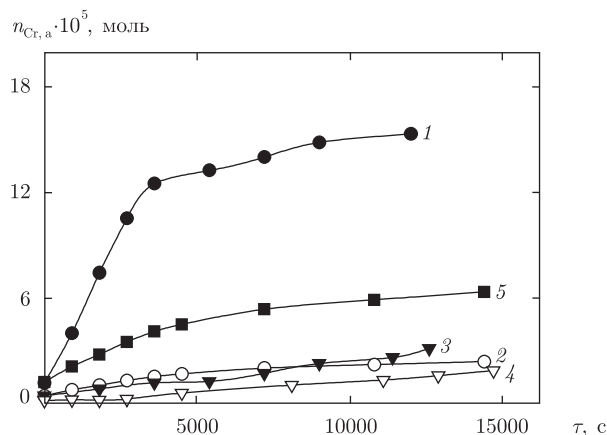


Рис. 1. Зависимости количества Cr(VI) в анолите от времени. Напряжение на ячейке, В: 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5)

Керамическая мембрана (70% Al_2O_3 и 30% ZrO_2) представляла собой плоскую пластину толщиной 2,75 мм, в которую семикратно вводили ксерогель ГДЦ по методике, опубликованной в статье [7]. Размер преобладающих пор мембраны равен 80 нм, полная обменная емкость (Na^+ , Cl^-) — $0,01$ моль \cdot кг $^{-1}$.

Для электродеионизации использовали установку [8], включающую трехкамерную ячейку, три независимые жидкостные цепи, источник питания и измерительную аппаратуру. Центральная камера, заполненная ионитом, отделялась от катодной катионообменной мембраной Nafion 117, а от анодной — неорганической композиционной мембраной. Эффективная площадь мембран 4 см 2 (4×4 см), расстояние между ними — 1 см. Через слой ионита в прямоточном режиме пропускали деионизированную воду со скоростью $0,17$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$. Объемы католита и анолита (100 моль \cdot м $^{-3}$ H_2SO_4) 200 см 3 .

Предварительно ГДЦ выдерживали 48 ч в $0,1$ моль/л растворе H_2SO_4 , промывали деионизированной водой до нейтральной реакции элюата, а затем аналогичным образом выдерживали в растворе, приготовленном из $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и содержащем 100 моль \cdot м $^{-3}$ Cr(VI). Значения pH равновесных растворов близки к 7. Ионит промывали деионизированной водой, анализировали [9], затем помещали в межмембранное пространство. Как было установлено, ГДЦ содержал, моль \cdot м $^{-3}$: Cr(VI) — 180 , SO_4^{2-} — 40 и K^+ — 3 .

После подачи напряжения (20–60 В) отбирали 2 см 3 диализата, уравнивали замещенный ионит с раствором и отдельно определяли сопротивление системы ионит — раствор импедансным методом [9]. Все сорбционные и электрохимические эксперименты проводили при 298 К.

В ходе электрорегенерации анионы Cr(VI) мигрировали в анодное отделение. Зависимости количества анионов в анодном отделении ($n_{\text{Cr,a}}$) от времени (τ) (рис. 1) аппроксимируются сигмоидальной функцией:

$$n_{\text{Cr,a}} = a_1 + a_2 \left[1 + \exp\left(-\frac{\tau - a_3}{a_4}\right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где a_1, \dots, a_4 — эмпирические коэффициенты. Зависимость начального тока (без учета стартового эффекта) от падения потенциала в католите, анолите и мембранах не является прямой: плотность тока (i) медленно ($18,2$ – $48,2$ В) и быстро ($48,2$ – $58,2$ В) возрастает

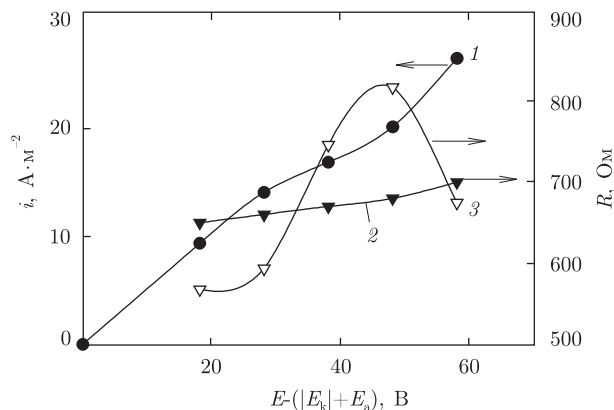


Рис. 2. Зависимость плотности тока (1), сопротивления ионита (2) и мембран (3) от суммарного падения напряжения в растворах и мембранах

с увеличением напряжения (E) (рис. 2). Начальная величина рН раствора, образующегося в центральном отделении, возрастала с увеличением напряжения от 3,3 (20 В) до 4,0 (60 В). Соответственно увеличивалось сопротивление слоя ионита, рассчитанное с учетом геометрических параметров центрального отделения и удельного сопротивления, которое определяли импедансным методом. Сопротивление мембран, рассчитанное из вольт-амперной зависимости и сопротивления ионита, увеличивалось (20–50 В) и уменьшалось при $E > 50$ В.

При прохождении через центральное отделение раствор подкислялся: величина рН уменьшалась до 3,0 (20 В) и 3,3 (60 В), что, вероятно, обусловлено экранированием катионообменной мембраны ионитом [4], проявляющим в кислой среде анионообменные свойства, что подавляло разложение воды на поверхности катионообменной мембраны. Температура католита и анолита несколько повышалась при 50–60 В, а их объем оставался без изменений.

Максимальная концентрация Cr(VI) в диализате не превышала $5,77 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot м $^{-3}$. Учитывая концентрацию и кислотность раствора, целесообразно говорить о переносе HCrO_4^- через мембрану [4].

Для оценки параметров переноса ионов через ионит обычно определяют начальный поток ионов через мембрану ($\tau = 0$ с) [10]. Такой прием позволяет минимизировать искажение результатов, обусловленное возникновением диффузионного потока в слое ионита. Начальный поток Cr(VI) через неорганическую мембрану ($N_{\text{Cr,м}}$) в анолит определяли по формуле:

$$N_{\text{Cr,м}} = \frac{1}{S_{\text{м}}} \frac{dn_{\text{Cr,a}}}{d\tau} = \frac{1}{S_{\text{м}}} \frac{a_2}{a_4} \left[1 + \exp\left(-\frac{\tau - a_3}{a_4}\right) \right]^{-2} \exp\left(-\frac{\tau - a_3}{a_4}\right), \quad (2)$$

где $S_{\text{м}}$ — площадь мембраны. Результаты расчета представлены на рис. 3. Индукционный период, предшествующий быстрому увеличению концентрации HCrO_4^- в анолите, позволяет предположить, что анионообменная мембрана выполняет роль сорбционного барьера, который тормозит перенос ионов в анодное отделение. Сначала ионы, мигрирующие из слоя ионита, накапливаются в мембране, после чего скорость переноса в анолит повышается. В этом случае поток через мембрану может быть представлен в виде

$$N_{\text{Cr,м}} = u_{\text{Cr,м}} C_{\text{Cr,м}} \frac{IR_{\text{м}}}{l_{\text{м}}}, \quad (3)$$

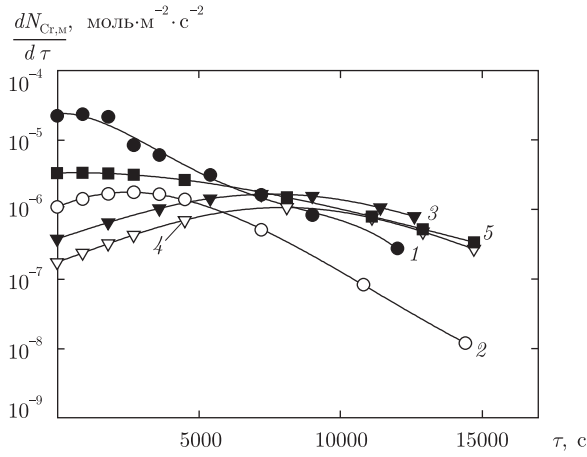


Рис. 3. Зависимость потока Cr(VI) от времени. Напряжение на ячейке, В: 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5)

где $u_{Cr,M}$ и $C_{Cr,M}$ — подвижность и концентрация Cr(VI) в мембране соответственно; R_M и l_M — сопротивление и толщина мембраны соответственно; I — ток. При этом

$$C_{Cr,M} = \frac{n_{Cr,M}}{l_M S_M}. \quad (4)$$

Здесь $n_{Cr,M}$ — количество Cr(VI) в мембране. В то же время справедливо выражение

$$n_{Cr,M} = S_M \int_0^\tau \bar{u}_{Cr} \bar{C}_{Cr} \frac{I \bar{R}}{l} d\tau, \quad (5)$$

где \bar{u}_{Cr} и \bar{C}_{Cr} — подвижность и концентрация ионов в ионите соответственно. Согласно комбинированию уравнений (3)–(5), имеем

$$N_{Cr,M} = u_{Cr,M} \frac{I R_M}{l_M^2} \int_0^\tau \bar{u}_{Cr} \bar{C}_{Cr} \frac{I \bar{R}}{l} d\tau. \quad (6)$$

Следовательно

$$\frac{dN_{Cr,M}}{d\tau} = u_{Cr,M} \bar{u}_{Cr} \bar{C}_{Cr} \frac{I^2 R_M \bar{R}}{l_M^2 l}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что линейность зависимости описывается как $dN_{Cr,M}/d\tau - I^2$. Тем не менее данная зависимость аппроксимируется инверсионным полиномом третьего порядка (рис. 4). Для оценки причины этого явления определим поток анионов через раствор. Коэффициент массопереноса (k_{Cr}) определяли по корреляционному уравнению [11]:

$$Sh = 1,52 Re^{0,55} Sc^{0,33}, \quad (8)$$

где Sh , Re и Sc — критерии Шервуда, Рейнольдса и Шмидта соответственно. Здесь $Sh = k_{Cr} \bar{d} / D_{Cr}$, $Re = \omega \bar{d} / \nu$, $Sc = \nu / D_{Cr}$ (ν — динамическая вязкость раствора ($8,99 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) [12]);

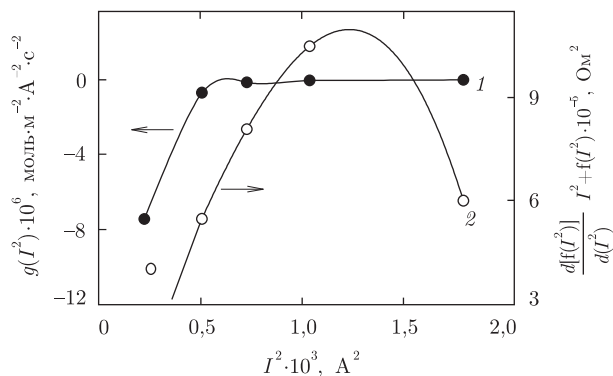


Рис. 4. Зависимости функций $g(I^2)$ (1) и $\frac{d[f(I^2)]}{d(I^2)}I^2 + f(I^2)$ (2) от I^2

ω — линейная скорость потока раствора ($4,2 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$); D_{Cr} — коэффициент диффузии в растворе ($1,13 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [12]); \bar{d} — эффективный диаметр частиц ($8 \cdot 10^{-4} \text{ м}$). Концентрация SO_4^{2-} , рассчитанная из рН, равна $0,05\text{--}0,25 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, что значительно превышает концентрацию HCrO_4^- в растворе (C_{Cr}). Таким образом, поток ионов через раствор, рассчитываемый как $k_{\text{Cr}}C_{\text{Cr}}$, не превышает $2,42 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Эта величина на 1–2 порядка меньше значений, полученных при 20, 30 и 60 В, и сопоставима с таковыми при 40 и 50 В. Исходя из этого можно утверждать, что в первом случае перенос осуществляется только через ионит, а во втором — транспорт ионов возможен как через ионит, так и через раствор.

Рассчитаем теперь суммарный предельный ток, обусловленный переносом как HCrO_4^- , так и SO_4^{2-} . Для последних $D_{\text{SO}_4} = 1,05 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [12], $Sc = 856$ и $Sh = 29,5$ соответственно, при этом коэффициент массопереноса равен $3,87 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Предельный ток SO_4^{2-} , определяемый по $(1 + z_{\text{Cr}}/z_{\text{кат}})z_{\text{Cr}}Fk_{\text{Cr}}C_{\text{Cr}}$ [13], достигает $1,12\text{--}5,60 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ при 60 и 20 В соответственно. Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что электрорегенерацию осуществляли при $i > i_{\text{пр}}$.

Возрастание сопротивления гомогенных мембран при $0,75 \leq i/i_{\text{пр}} \leq 1$ вызвано истощением примембранного слоя раствора с отдающей стороны [14]. В то же время сопротивление гетерогенных мембран увеличивается в более широком интервале $i/i_{\text{пр}}$ [4, 14]. Данный факт обусловлен тем, что концентрационная поляризация охватывает не только примембранный слой раствора, но и внутреннюю поверхность мембраны [14]. При достижении так называемого запредельного тока сопротивление мембраны резко уменьшается [4]. Следовательно, можно утверждать, что увеличение сопротивления системы связано в основном с поляризацией неорганической мембраны. При 60 В реализуется режим запредельного тока (см. рис. 2), что косвенно подтверждается увеличением температуры анолита.

Поскольку сопротивление композиционной мембраны, а также слоя ионита зависят от тока, иными словами, $\bar{R}R_{\text{м}} = f(I^2)$ (f — функция), получаем

$$\frac{dN_{\text{Cr,м}}}{d\tau} = \frac{u_{\text{Cr,м}}\bar{u}_{\text{Cr}}C_{\text{Cr}}}{l_{\text{м}}^2\bar{l}} f(I^2)I^2. \quad (9)$$

Дифференцирование уравнения (9) описывается по формуле

$$\frac{dN_{\text{Cr,м}}}{d(I^2)} = \frac{u_{\text{Cr,м}}\bar{u}_{\text{Cr}}C_{\text{Cr}}}{l_{\text{м}}^2\bar{l}} \frac{d[f(I^2)]}{d(I^2)}I^2 + \frac{u_{\text{Cr,м}}\bar{u}_{\text{Cr}}C_{\text{Cr}}}{l_{\text{м}}^2\bar{l}} f(I^2). \quad (10)$$

Наклон кривой $dN_{Cr,M}/d\tau - I^2$ к оси абсцисс аппроксимируется функцией $g(I^2)$. Таким образом, можно записать

$$\bar{u}_{Cr} = \frac{l_M^2 \bar{l}}{u_{Cr,M} C_{Cr}} \frac{g(I^2)}{\frac{d[f(I^2)]}{d(I^2)} I^2 + f(I^2)}. \quad (11)$$

Функция $g(I^2)$ может быть представлена выражением $b_1 + b_2 I^2 / (b_3 + I^2)$, а функция $(d[f(I^2)]/d(I^2)) I^2 + f(I^2)$ — как $b_4 + b_5 I^2 + b_6 I^4$. При $I = 0$ уравнение (11), записанное с учетом этих выражений, упрощается:

$$\bar{u}_{Cr} = \frac{l_M^2 \bar{l}}{u_{Cr,M} C_{Cr}} \frac{b_1}{b_4}. \quad (12)$$

Найдено, что коэффициент b_1 составляет $-4,95 \cdot 10^5$ моль \cdot м⁻² \cdot А⁻² \cdot с⁻¹, а $b_4 = -7,49 \cdot 10^{-4}$ Ом². При этом принимали во внимание, что коэффициент диффузии Cr(VI) в композиционной мембране достигает $1,8 \cdot 10^{-10}$ м² \cdot с⁻¹ [9]. Следовательно, подвижность HCrO₄⁻ в соответствии с уравнением Нернста-Эйнштейна [13]

$$u_{Cr,M} = \frac{RTD_{Cr,M}}{z_{Cr}F} \quad (13)$$

равна $6,92 \cdot 10^{-9}$ м² \cdot В⁻¹ \cdot с⁻¹; $\bar{u}_{Cr} = 1 \cdot 10^{-10}$ м² \cdot В⁻¹ \cdot с⁻¹, а коэффициент диффузии, рассчитанный по формуле (13), — $2,6 \cdot 10^{-12}$ м² \cdot с⁻¹. Эта величина свидетельствует о достаточно высокой подвижности хромат анионов в фазе гидрогеля ГДЦ, что позволяет использовать этот материал для электродеионизационных процессов.

Таким образом, нами разработан метод определения подвижности ионов в фазе ионита (учитывающий роль мембраны как сорбционного барьера), ее поляризацию и сопротивление слоя ионита. Коэффициент диффузии Cr(VI) в фазе ионита ($2,6 \cdot 10^{-12}$ м² \cdot с⁻¹) является величиной такого же порядка, что и коэффициент самодиффузии хромат анионов в гидрогеле ГДЦ, полученный кинетическим методом ($1,60 \cdot 10^{-12}$ и $9,92 \cdot 10^{-12}$ м² \cdot с⁻¹) [15]. К оптимальным условиям электродеионизации следует отнести низкое напряжение для минимизации поляризации неорганической мембраны. С другой стороны, процесс, вероятно, будет эффективным в режиме запредельного тока.

Значения потоков анионов через мембрану, полученные для Cr-SO₄-замещенного образца ионита, практически идентичны таковым для Cr-Na-формы, несмотря на то что электропроводность Cr-SO₄ образца почти в 2 раза выше [9]. Это является подтверждением ранее высказанного предположения: электропроводность замещенных образцов ГДЦ определяется, не только анионами Cr(VI), но и H⁺ или OH⁻, локализованными у незамещенных функциональных групп [9].

1. Rocco A. M., Nogueira T. M. C., Sim ao R. A., Lima W. C. Evaluation of chromate passivation and chromate conversion coating on 55% Al-Zn coated steel // Surface Coat. Technol. – 2004. – **179**, No 2. – P. 135–144.
2. Michaels D., Lurie P., Monforton C. Lung cancer mortality in the German chromate industry, 1958. – to 1998. // J. Occup. Environ. Med. – 2006. – **48**, No 10. – P. 995–997.
3. Sengupta A. K. Chromate Ion Exchange, Ion Exchange Technology: Advances in Pollution Control. – Lancaster: Technomic publ., 1995. – 385 p.
4. Певницкая М. В. Интенсификация массопереноса при электродиализе разбавленных растворов // Электрохимия. – 1992. – **28**, № 11. – С. 1708–1715.

5. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. Т. 1. – Москва: Мир, 1985. – 262 с.
6. *Дзязко Ю. С., Беляков В. Н., Стефаняк Н. В., Василюк С. Л.* Анионообменные свойства композиционных керамических мембран, содержащих гидратированный диоксид циркония // Журн. прикл. химии. – 2006. – **79**, № 5. – С. 778–782.
7. *Dzyazko Yu. S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V. N.* Cr(VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters // J. Appl. Electrochem. – 2007. – **37**, No 2. – P. 209–217.
8. *Dzyazko Yu. S., Vasilyuk S. L., Rozhdestvenskaya L. M., Belyakov V. N. et al.* Electrodeionization of Cr(VI) containing solution. Part II. Chromium transport through inorganic ion-exchanger and composite ceramic membrane // Chem. Eng. Communs. – 2009. – **196**, No 1./2. – P. 22–38.
9. *Дзязко Ю. С., Роздественская Л. М., Василюк С. Л.* Подвижность анионов Cr(VI) в фазе амфотерного неорганического ионита // Химия и технология воды. – 2008. – **30**, № 5. – С. 498–508.
10. *Spoor P. B., ter Veen W. R., Janssen L. J. J.* Electrodeionization 1: The migration of nickel ions in a rigid, microporous cation-exchange resin // J. Appl. Electrochem. – 2001. – **31**, No 5. – P. 523–530.
11. *Walsh F.* A First Course in Electrochemical Engineering. – London: Alresford Press, 1993. – 381 p.
12. *Parsons R.* Handbook of electrochemical constants. – London: Butterworth Sci. Publ., 1959. – 192 p.
13. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. – Москва: Химия, 1967. – 856 с.
14. *Балавадзе Э. М., Бобрешова О. В., Кулинцов П. И.* Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионселективных мембран // Успехи химии. – 1988. – **57**, № 6. – С. 1031–1041.
15. *Dzyazko Yu. S., Rozhdestvenskaya L. M., Vasilyuk S. L., Belyakov V. N. et al.* Electrodeionization of Cr(VI)-containing solution. Part I: Chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger // Chem. Eng. Communs. – 2009. – **196**, No 1./2. – P. 3–21.

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

Поступило в редакцию 15.04.2009

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. N. Belyakov, Yu. S. Dzyazko, S. L. Vasilyuk, L. M. Rozhdestvenskaya**

Transport of Cr(VI) anions through an inorganic ion-exchanger and a nanocomposite ceramic membrane

Transport of Cr(VI) anions in the system, which involves hydrogel of hydrated zirconium dioxide and a ceramic membrane modified with nanoparticles of xerogel of this ion-exchanger, is investigated. The method for the determination of ion mobility in the ion-exchanger phase, which takes a role of the membrane as a sorption barrier and its concentration polarization and electric resistance into consideration, has been developed. It is shown that the main factor, which determines the ion transport in the system, is the composite membrane resistance. The Cr(VI) diffusion coefficient in the ion-exchanger phase ($2.6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) has been evaluated.