

УДК 544.622+544.725.2

Дзязько Ю.С., Пономарева Л.М., Рождественская Л.М.

(Институт общей и неорганической химии

им. В.И. Вернадского НАН Украины)

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ИОНОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОКОВ

Для интенсификации массопереноса в электродиализе межмембранное пространство заполняют катионитом, анионитом или их смесью [1]. Такой комбинированный процесс называется электродеионизацией и включает две основные стадии: ионный обмен и миграцию ионов в слое ионита. Для извлечения ионов цветных металлов из гальванических стоков целесообразно использование слабосшитых ионообменных смол: процесс с участием таких материалов осуществляется непрерывно [2]. Инкорпорирование в фазу ионита наночастиц неорганического ионита (гидрофосфата циркония, ГФЦ), которые видны на ТЭМ-изображении (рис. 1), предотвращает аккумуляцию органики, отравляющей ионит, а также повышает избирательность извлечения токсичных ионов, таких как Ni^{2+} и Cd^{2+} [3, 4].

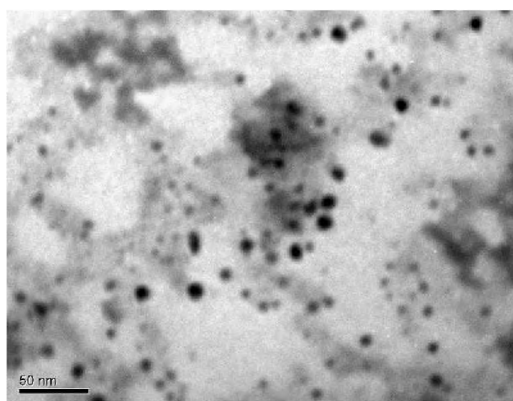


Рисунок 1 - ТЭМ-изображение частиц ГФЦ, инкорпорированных в слабосшитую катионообменную смолу *Dowex WX-2*.

Рассмотрим электродеионизационное извлечение ионов из раствора в случае, когда ионный обмен лимитируется диффузией в частицах. Извлечение осуществляется непрерывно, когда скорость миграции через ионит равна скорости ионного обмена [2]:

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{\bar{dn}}{d\tau}, \quad (1)$$

где n – количество катионов в единице объема, символ “ $\bar{}$ ” соответствует иониту, τ – время. Если $dn/d\tau < \bar{dn}/d\tau$, система функционирует как ионообменная колонка, обратное соотношение

возможно только в случае, когда ионит находится первоначально в замещенной форме.

Рассмотрим условия, при которых достигается равенство (1). Если лимитирующей стадией ионного обмена является диффузия в гидродинамически неподвижном слое раствора у поверхности частиц (внешнедиффузионный режим), это выражение можно записать в виде $N_m S_m = J \bar{S} n_c V$, где $V = S_m \bar{l}$, $\bar{S} = 4\pi(r + \delta)^2$, где N_m и S_m – поток частиц в мембране и ее площадь соответственно, \bar{S} – площадь поверхности фронта в частице ионита, J – поток ионов в частице, n – количество частиц в единице объема, V – объем отделения обессоливания, \bar{l} – толщина слоя, r – радиус частиц, δ – толщина приповерхностного слоя раствора. При низком содержании ионов в ионите, которое отвечает емкости до проскока, $J \approx \frac{D}{\delta} C$, где D и C – коэффициент диффузии и концентрация ионов в растворе соответственно.

Согласно уравнениям Нернста-Планка и Нернста-Эйнштейна :

$$N_m = \frac{RT \bar{D} C \bar{E}}{z F \bar{l}}, \quad (2)$$

где \bar{D} – коэффициент диффузии, \bar{E} – падение напряжения [5]. С учетом (3), равенство (1) можно записать как :

$$\frac{z F \bar{E}}{RT \bar{l}} \bar{D} C = 4\pi(r + \delta)^2 n_c \frac{D}{\delta} C \bar{l}, \quad (3)$$

Для ионообменных смол режим обмена идентифицируется по критерию Гельфериха: $Hel = 2 \frac{\bar{X} \bar{D} \delta}{z C D_{i,II} \bar{d}} (5 + 2T_{II}^I)$, где T_{II}^I – коэффициент разделения ионов, \bar{X} – концентрация функциональных групп, \bar{d} – диаметр гранул. Внешнедиффузионному режиму обмена отвечает $Hel \gg 1$, а внутريدиффузионному – $Hel \ll 1$. Как следует из рис. 2, при внешнедиффузионном режиме ионного обмена перенос ионов осуществляется через ионит, а при внутريدиффузионном – через раствор (перенос через раствор идентифицируется при замене ионита на стеклянные частицы).

Электроредокс-ионизация предполагает, что поток ионов в слое ионита превышает поток через гидродинамически неподвижный слой раствора у поверхности мембраны, т.е. $\left(1 + \frac{z_{Cat}}{z_{An}}\right) \frac{D_{Cat}}{\delta} C_{Cat}$, при низком содержании ионов в ионите ($T_I^{IIr} \ll 5$). Выразив величину \bar{D} через критерий Hel и подставив полученное выражение в формулу (2), получаем:

$$Hel > \frac{RT}{z^2 F} \left(1 + \frac{z_{Cat}}{z_{An}} \right) \frac{10\bar{X}}{dCgrad E}, \quad (4)$$

Для органо-неорганического ионита найдено, что $Hel \gg 1$ при обмене Ni^{2+} и Cd^{2+} , в условиях, когда емкость до проскока не достигается. Иными словами, при этом обмен осуществляется во внешнедиффузионном режиме.

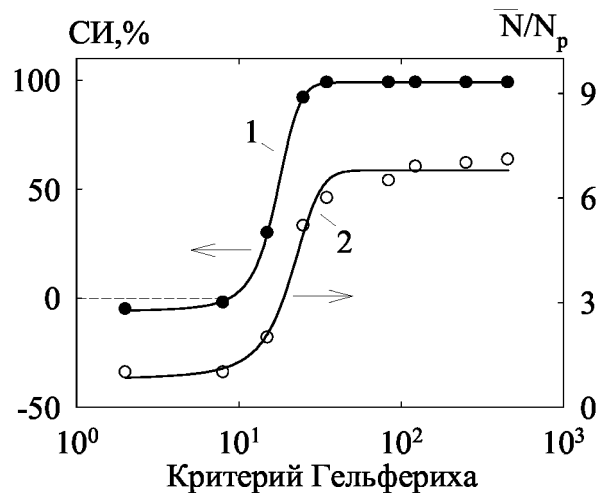


Рисунок 2 - Зависимости степени извлечения Ni^{2+} (1), соотношения потоков через ионит и раствор (2) от критерия Гельфериха. Использовали органо-неорганический ионит.

Таким образом, при выборе ионита для электродеионизации, критерием является высокая подвижность сорбированных ионов, определяющая внешнедиффузионный режим ионного обмена. Если скорость обмена лимитируется диффузией внутри частиц ионита, электродеионизация трансформируется в электродиализ: перенос ионов осуществляется через раствор. Электродеионизационное извлечение, обеспечивающее необходимую степень очистки раствора, возможно только при высоком напряжении. Кроме того, “размывание” фронта движения ионов в частицах под влиянием внешнего электрического поля снижает скорость обмена.

Органо-неорганический ионит обеспечивает практически полное извлечение токсичных ионов Ni^{2+} и Cd^{2+} из гальванических стоков, образующихся при промывке гальванических ванн (растворы содержат также ионы жесткости и органические примеси).

ЛИТЕРАТУРА

1. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes / Heiner Strathmann – Amsterdam : Elsevier, 2004. – 348 p. – (Membrane Science and Technology Series. V. 9.).

2. Дзязько Ю. С. Извлечение ионов Ni (II) из разбавленных растворов комбинированным методом ионного обмена и электролиза / Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественская, А. В. Пальчик // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т.78, № 3. – С. 418–424.

3. Dzyazko Y.S. Electrodeionization of low-concentrated multi-component Ni²⁺-containing solutions using organic-inorganic ion-exchangers / Y.S. Dzyazko, L.N. Ponomaryova, L.M. Rozhdestvenskaya et al. // Desalination – 2014. – V. 342. – P. 52-60.

4. Dzyazko Yu.S. Composite ion-exchangers based on flexible resin containing zirconium hydrophosphate for electromembrane separation / Yu. S. Dzyazko, Y.M. Volkovich, L.N. Ponomaryova et al. // J. Nanosci. Technol. – 2016. – V. 2, N 1. – P. 43-49.

5. Helfferich F. Ion Exchange / Fridrich Helfferich. – New Vork, USA : Dover, 1995. – P. 250–322, 339–420.

УДК 661.343

Т.Н. Останина, И.И. Галиева, В.М. Рудой, И.В. Котельников
(ВГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург)

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Синтез новых и улучшение свойств известных материалов, используемых в качестве электродов для твердооксидных топливных элементов (SOFC), имеет большое значение. Одними из самых востребованных в настоящее время являются никелькерметы Ni/YSZ, при изготовлении которых используют порошок никеля. Несомненным достоинством электролитического метода получения металлических порошков является разветвленная форма дендритных частиц. Применение электролитических порошков позволит достичь удовлетворительной проводимости керамических образцов при меньшем содержании никеля по сравнению с частицами сферической формы.

Варьирование условий получения никелевого порошка на электроде: использование разбавленных растворов, увеличение тока, позволяет получить частицы размером 70-80 мкм. Однако при изготовлении композиционных материалов необходимы разветвленные частицы размером 2-3 мкм, что требует поиска новых методов и режимов получения порошков. Перспективным способом является диспергирование высокодисперсных частиц никеля на катоде, которое возможно в условиях высоких токов и интенсивного выделения газообразного водорода. При интенсивном выделении пузырьков газообразного водорода и плохой адгезии рыхлого осадка с электродом происходит механический отрыв частиц металла, диспергирование осадка [1].