

УДК 544.726.3

Ю.С.Дзязько, О.С.Руденко, Ю.М.Юхін, О.В.Пальчик, Л.М.Пономарьова

**НЕОРГАНИЧНІ МЕМБРАНИ, МОДИФІКОВАНІ НАНОЧАСТИНКАМИ ІОНІТІВ,
ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ АНІОНІВ Cr(VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

Досліджено електроперенос аніонів Cr(VI) через неорганічні мембрани, модифіковані нанокмполитом гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту. Встановлено оптимальний вміст модифікатора у порах мембрани, при якому числа переносу цих іонів при електродіалізі висококонцентрованого багатокомпонентного розчину досягають 0.97.

ВСТУП. Незважаючи на деякі законодавчі обмеження, прийняті у розвинених країнах, які забороняють застосування хромованих виробів передусім для побутових потреб, технології хромування продовжують використовуватися для нанесення корозійно стійких покриттів при виготовленні штамів та матриць, деталей двигунів внутрішнього згоряння, відбивачів, прожекторів тощо. При цьому виникають проблеми регенерації відпрацьованого хромового електроліту та перевищення граничного допустимого вмісту високотоксичних сполук Cr(VI) у стічних водах. Для деіонізації промивних вод гальванічних ванн використовують електродіаліз, найбільш перспективним є спосіб, який передбачає одночасне розділення аніонів Cr(VI) та катіонних домішок [1–3]. Промислове використання цього способу стримується хімічною нестійкістю полімерних аніонообмінних мембран або відсутністю зарядової селективності у відомих неорганічних [1]. Проте модифікування керамічних мембран наночастинками гідратованого оксиду цирконію (ГДЦ) дозволяє отримувати матеріали, яким у кислому середовищі притаманна проникність до аніонів [4, 5]. При модифікуванні макропори кераміки блокуються частинками неорганічного іоніту: зарядова селективність забезпечується за рахунок як утворених нанопор, так і підвищення густини заряду [6]. Ідеальна селективність при цьому не досягається — числа переносу протионів менші за одиницю.

Оскільки ГДЦ є амфолітом, його іонообмінна спроможність дуже залежить від рН середовища. Відповідно, при рН > 3 функцію протионів виконують як аніони, так і катіони [5]. Окси-

нітрат вісмуту (ОНВ) є, напевно, єдиним з неорганічних іонітів, для якого характерна аніонообмінна ємність у дуже широкому інтервалі рН — навіть у лужному середовищі [7]. Варто передбачити, що використання композиту ГДЦ—ОНВ у якості модифікатора приведе до покращення зарядселективних властивостей мембран.

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ. Мембрани, модифіковані нанокмполитом ГДЦ—ОНВ, отримували аналогічно [8] шляхом імпрегування макропористої керамічної матриці (Сег), яка містила 30 % ZrO₂ та 70 % Al₂O₃ (розмір переважаючих пор становив 2 мкм), суспензією ОНВ у золі ГДЦ при ультразвуковій активації, осадження нанокмполиту 1 М NH₄ОН, сушіння при 420 К та видалення ультразвуком іоніту, осадженого на зовнішній поверхні мембрани. Ці процедури повторювали кілька разів, мембрани маркували як Сег-С-1 тощо (число — номер циклу модифікування). Використовували також мембрану, семиразово модифіковану ГДЦ (Сег-НЗД-7).

Істинну густину мембран (ρ_i) визначали пікнометричним методом, а уявну (ρ_y) — з урахуванням їх геометричних параметрів. Загальну пористість розраховували як $1 - \rho_y / \rho_i$, а макропористість та поверхню — за даними теплової десорбції азоту. Повну обмінну ємність за СГ (A) оцінювали аналогічно [8]. Електропровідність мембран у розчині HCl (100 моль·м⁻³) визначали методом імпедансної спектроскопії за різницею опорів двокамерної електродіалізної комірки з мембраною та без неї.

Для вивчення електродіалізу застосовували трикамерну комірку, центральне відділення якої було відокремлено від катодного катіонообмін-

Характеристики неорганічних мембран та інкорпорованого модифікатора

Зразок	Мембрана						Інкорпорований модифікатор		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Cer	—	0.58	1.1	1.4	$7.0 \cdot 10^{-3}$	7.5	—	0.22	—
Cer-HZD-7	4.6	0.57	2.3	2.0	0.01	2.1	42	1.25	0.50
Cer-C-2	0.6	0.57	1.3	1.4	$7.5 \cdot 10^{-3}$	3.1	238	0.82	0.51
Cer-C-4	1.1	0.56	1.3	1.4	$9.0 \cdot 10^{-3}$	3.0	130	0.43	0.60
Cer-C-6	2.3	0.55	1.62	1.7	0.01	3.1	75	0.41	0.56
Cer-C-8	2.7	0.47	1.9	1.9	0.01	2.7	74	0.22	0.53

П р и м і т к и. I — вміст модифікатора, % мас.; II — пористість; III — $V_{\text{мкр}} \cdot 10^4$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$; IV, VII — $S, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; V, VIII — A , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$; VI — електропровідність, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$; IX — η , $\text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}$.

ною мембраною Nafion 117, а від анодного — неорганічною. Площа кожної мембрани становила 16 см^2 . Вихідний розчин, який моделював промивні води гальванічних ванн [9] і містив (моль $\cdot \text{м}^{-3}$): Cr(VI) – 100, Cr^{3+} – 10, Cu^{2+} – 10, Ni – 10, H_2SO_4 – 1, циркулював через центральне відділення. Камери концентрування (електродні) були заповнені розчином H_2SO_4 (100 моль $\cdot \text{м}^{-3}$). Вміст іонів у католіті та аноліті контролювали атомно-абсорбційним методом.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Як було раніше встановлено, при осадженні гелю, в якому дисперговані частинки ОНВ, утворюється наноккомпозит: наночастинки ОНВ гомогенно розподілені рівномірно по всьому об'єму ГДЦ [8]. При модифікуванні макропористої керамічної матриці осадження відбувається в її порах. Пористість мембран зменшується із збільшенням вмісту наноккомпозиту, а мікропористість, поверхня (S) та повна обмінна ємність зростають (таблиця). Поверхню інкорпорованого модифікатора (S_M) розраховано як S/m , де m — масова частка, повну аніонообмінну ємність (A_M) знайдено аналогічним чином, а густину заряду, η_M , як $F \cdot A_M / S_M$. Для мембран, модифікованих наноккомпозитом, знайдено більші величини S_M у порівнянні з такою для мембрани, яка містить тільки ГДЦ. При переході від зразка Cer-C-2 до Cer-C-7 поверхня інкорпорованого модифікатора зменшується, вочевидь, внаслідок заростання пор, через що відкриті пори трансформуються у замкнені, а частина функціональних груп –ОН стає стерично недоступною. Найбільшу

густину заряду знайдено для зразка Cer-C-4.

Електропровідність мембран закономірно знижується із збільшенням вмісту модифікатора, проте зниження відбувається у межах одного порядку, оскільки макропори заповнюються іонітом не повністю. Про це свідчать високі значення пористості модифікованих мембран. Об'єм, який займає наповнювач у порах мембран, не є пропорційним приросту маси, отже, його пориста структура змінюється від циклу до циклу модифікування. Величину ρ_y для наповнювача можна знайти із відношення приросту маси до його об'єму у твердій фазі. Для зразка Cer-C-2 уявна густина становить $0.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а для Cer-C-8 — $0.24 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, отже, на протязі перших циклів модифікування частинки утворюють більш щільні упаковки, а в подальшому — більш пухкі. Інкорпорований ГДЦ, який не містить ОНВ, займає проміжне положення.

Введення іонітів до мембран приводить до появи у них зарядової селективності, яка виявляється навіть у висококонцентрованих розчинах, де дифузійні складові внутрішньопорових подвійних електричних шарів не перекриті. Ця властивість виявляється при електродіалізі розчину, що містить Cr(VI). Оскільки швидкість переносу іонів протягом значного періоду часу була постійною, результати дослідження їх електропереносу можуть бути представлені у вигляді потоків N :

$$N = \frac{dn/dt}{S},$$

де S — площа мембрани.

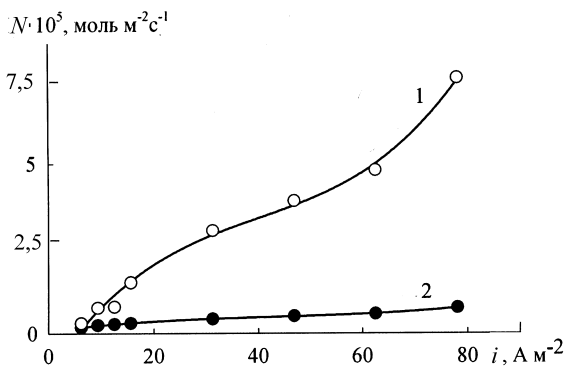


Рис. 1. Потік аніонів Cr(VI) через немодифіковану мембрану (1) та мембрану, модифіковану ГДЦ (2), як функції густини струму.

Рис. 1 ілюструє залежності потоку аніонів Cr(VI) через неорганічні мембрани від густини струму i . В області низьких струмів потік пропорційний концентрації іонів, плато на кривих $N-i$ обумовлено дифузійними обмеженнями (при цьому відбувається розкладання води на поверхні мембрани), а його розмитість — нерівномірним збідненням гідродинамічно нерухомого шару розчину з боку відділення знесолення. При подальшому збільшенні струму потік аніонів зростає, що зумовлено досягненням позаграничного струму [10]. За цих умов приповерхневий шар розчину руйнується. Проте при цьому відбувається інтенсивне утворення осаду у відділенні знесолення внаслідок локального збільшення концентрації солей біля поверхні мембрани, яке відбувається внаслідок інтенсивного розкладання води.

Мембрана, модифікована ГДЦ, демонструє значно більшу швидкість переносу у порівнянні з вихідною керамічною матрицею. Відомо [10], що міграційний потік протиіонів через мембрану (в нашому випадку аніонів Cr(VI)) визначається як

$$N = it/(zF), \quad (1)$$

де t — число переносу у мембрані; z — заряд; F — стала Фарадея. В області низьких струмів числа переносу протиіонів визначаються густиною заряду та радіусом пор мембран (для однокомпонентного розчину), а при перевищенні граничного значення — і розкладанням води. Для немодифікованої матриці знайдено досить значну густину заряду $0.47 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$, проте її великі пори не забезпечують вибірку проникність щодо аніо-

нів. У випадку модифікованої мембрани інтенсифікація переносу пов'язана із покращенням її зарядової селективності не лише внаслідок збільшення густини заряду, але й в результаті утворення нанопор при блокуванні макропор матриці частинками ГДЦ [6].

Враховуючи концентрацію Cr(VI) в діалізаті та його кислотність (pH 2), варто говорити про існування у розчині різних іонних форм: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\approx 70\%$), HCrO_4^- ($\approx 28\%$) [9]. Вміст інших форм (H_2CrO_4 , HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) є незначним і ним можна знехтувати. Зважаючи на це, вихід за струмом розраховували для аніонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, які домінують у розчині.

Для мембран, модифікованих наноккомпозитом, знайдено більші числа переносу аніонів Cr(VI), ніж для зразка Cer-HZD-7. Як видно з рис. 2, залежності чисел переносу від масового вмісту наноккомпозиту у мембрані демонструють максимум (Cer-C-4). Це, вірогідно, пов'язано з тим,

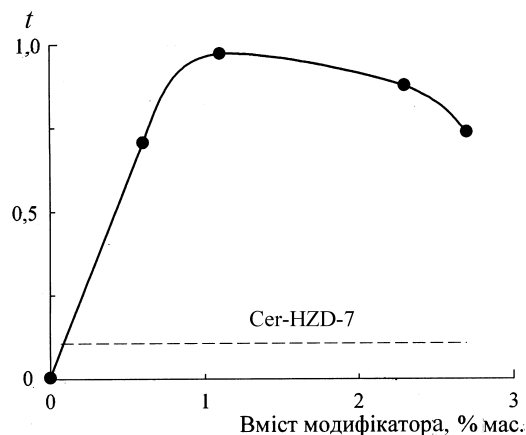


Рис. 2. Числа переносу іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у залежності від кількості наноккомпозиту ГДЦ—ОНВ у порах мембран, $i = 15 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

що густина поверхневого заряду для вказаної мембрани досягає найвищих значень (таблиця). Радіус пор, які визначають зарядову селективність, оцінено нами раніше як 3—6 нм [8].

Для мембрани Cer-C-4 числа переносу аніонів є більшими навіть, ніж сумарна величина для катіонів при переносі останніх через гомогенну катіонообмінну мембрану Nafion 117 (0.93). Менша швидкість транспорту катіонів зумовлена конкуруючим впливом більш рухливих іонів H^+ .

При використанні мембрани Cer-C-4 вдається досягнути 98 % вилучення аніонів Cr(VI)

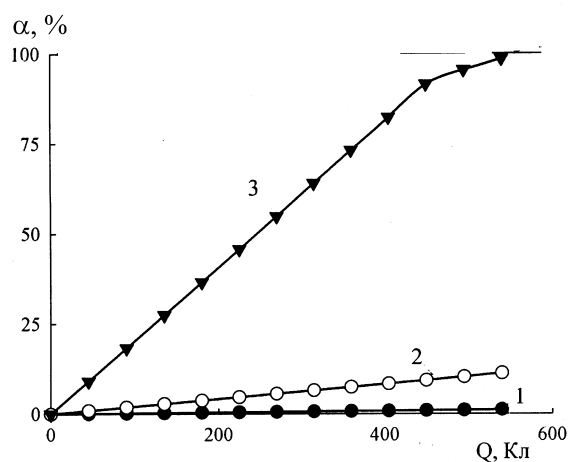


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення аніонів Cr(VI) (α) при електродіалізі для мембран: немодифікованої (1), модифікованої ГДЦ (2) і модифікованої наноконкомпозитом ГДЦ—ОНВ (3).

(рис. 3). У подальшому виникають дифузійні обмеження, для подолання яких доцільно застосувати способи інтенсифікації масопереносу, які полягають у реалізації процесу в режимі надграничного струму або при використанні міжмембранних наповнювачів — як інертних, так і іонообмінних.

ВИСНОВКИ. Композиційні керамічні мембрани, що містять наноконкомпозит ГДЦ—ОНВ, демонструють високу проникність щодо аніонів Cr(VI) при електродіалізі. Це, вочевидь, викликано трансформацією пористої структури мембран: як і у випадку матеріалів, модифікованих лише ГДЦ, зарядова селективність може зумовлюватися блокуванням макропор матриці наночастинками. Проте швидкість переносу для мембран, що містять наноконкомпозит, є значно вищою через більшу густину поверхневого заряду, що досягається за рахунок ОНВ. Числа переносу аніонів Cr(VI) корелюють із густиною заряду.

РЕЗЮМЕ. Исследован электроперенос анионов Cr(VI) через неорганические мембраны, модифицированные наноконкомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута. Установлено оптимальное содержание модификатора в порах мембраны, при котором числа переноса этих ионов при электродиализе высококонцентрированного многокомпонентного раствора достигают 0.97.

SUMMARY. Electrical transport of Cr(VI) anions through composite membranes modified with nanocomposite of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate has been investigated. Optimal content of the filler inside membrane pores has been found, transport number of Cr(VI) anions reaches 0.97 for this membrane under electrodiagnosis of a multicomponent solution.

ЛІТЕРАТУРА

1. Frenzel I. Waste minimization in chromium plating industry. -University of Twente: Enschede, 2005.
2. Khan J., Tripathi B.P., Saxena A., Shahi V.K. // *Electrochim. Acta.* -2000. -**52**, № 24. -P. 6719—6727.
3. Dzyazko Yu.S., Vasilyuk S.L., Rozhdestvenskaya L.M. et al. // *Chem. Eng. Comm.* -2009. -**196**, № 1–2. -P. 22—38.
4. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // *J. Appl. Electrochem.* -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
5. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Линков В.М. // *Электрохимия.* -2009. -**45**, № 12. -С. 1440—1447.
6. Вольфович Ю.М., Дзязько Ю.С., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф. // *Укр. хим. журн.* -2010. -**76**, № 12. -С. 80—86.
7. Kodama H. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* -1994. -**67**, № 7. -P. 1788—1791.
8. Дзязько Ю.С., Руденко А.С., Юхин Ю.М. и др. // *Укр. хим. журн.* -2012. -**78**, № 6. -С. 67—72.
9. Vallejo M.E., Persin F., Innocent C. et al. // *Separation and Purification Technology.* -2000. -**21**, № 21. -P. 61—69.
10. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. -М.: Наука, 1996.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут хімії твердого тіла і механохімії СВ РАН, Новосибірськ, РФ

Надійшла 06.06.2013