

ОЧИСТКА НИКЕЛЕВМИСНИХ РОЗЧИНІВ КОМБІНОВАНИМ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ І ЙОННОГО ОБМІНУ

У статті наведено результати досліджень використання йонітів із вмістом зшивального агента 8-10 % для електродеіонізаційної очистки низькоконцентрованих нікелевмісних розчинів. Встановлено, що електродіонізаційна очистка розведених нікелевмісних розчинів із використанням іоніту Dowex HCR-S дає змогу збільшити швидкість вилучення Ni (II). За стаціонарних умов вихід за струмом становить ~ 31%, ступінь очищення розчину - 35%.

Вступ

Технології, які базуються на комбінованому методі електродіалізу й іонного обміну (електродеіонізації) із використанням слабозшитих органічних смол, наприклад, *Dowex 50X-2*, є перспективними для вилучення нікелю з розчинів гальванічних виробництв і промислових стоків. Такі йонообмінники використовуються для очищення розчинів із низькою концентрацією вказаного елемента [1-3]. Електродеіонізація включає такі стадії: 1) концентрування йонів у фазі іоніту, 2) спрямоване перенесення сорбованих іонів через іоніт і мембранну систему під дією градієнта електричного потенціалу [4, 5]. Застосування цього методу дає змогу здійснювати безперервну очистку розчинів одночасно з безреагентною регенерацією сорбенту.

Однак іонообмінні смоли з низьким ступенем поперечної зшивки не мають достатньої хімічної стійкості. Так, наявність у розчині навіть незначної кількості окисників приводить до часткової деструкції іонообмінників [6]. Відомо, що йоніти зі ступенем зшивки (8-10%) характеризуються значно вищою хімічною стабільністю порівняно з низькозшитими смолами [6]. При цьому рухливість іонів Ni (II) у фазі таких іонітів досягає досить високих значень: порядок величини коефіцієнта дифузії становить $10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [7, 8].

Метою роботи є оцінка можливості використання йонітів із вмістом зшивального агента 8-10% для електродеіонізаційної очистки низькоконцентрованих нікелевмісних розчинів.

1. Експериментальна частина

1.1. Характеристика іоніту

Досліджено сильноокислотний стирол – дивінілбензолний іоніт *Dowex HCR-S* (DOW Chemical) із такими характеристиками: повна обмінна ємність для йонів Na^+ – $1800 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, вміст во-

логи – 50%. Іоніт *Dowex HCR-S* є аналогом катіонообмінної смоли *KU 2-8*.

Перед проведенням досліджень зразки іоніту декілька разів обробляли 1 М NaOH і 2 М H_2SO_4 , промивали деіонізованою водою і здійснювали мокрий розсів згідно з методикою [6]. Для експериментів використовували фракцію 0,5–0,8 мм.

1.2. Електродеіонізаційна установка

Експериментальна установка, докладно описана в [7, 9], складалася з трикамерної електродіалізної комірки, трьох перистальтичних насосів, за допомогою яких розчини подавалися в кожну камеру, джерела струму і вимірювальних приладів. У бічних відділеннях комірки були розташовані платинові електроди, центральне відділення заповнювали йонітом. Катодний і анодний простори відокремлювалися від центрального мембранами: катіонообмінною *СМІ-7000* і аніонообмінною *АМІ-7001* (*Membrane International*) відповідно. Ефективна площа мембран і електродів становила 15 см^2 ($1 \text{ см} \times 15 \text{ см}$), товщина шару іоніту – 1 см.

Розчин NiSO_4 із резервуару на вході в прямоточному режимі подавався в центральне відділення комірки зі швидкістю $6.67 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Розчин, який утворювався в центральному відділенні, надходив до резервуару, розташованого на виході. Через електродні відділення у циклічному режимі пропускали розчини H_2SO_4 зі швидкістю $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Об'єм кислотних розчинів у кожному електродному відділенні становив 200 см^3 . Початкові концентрації католіту й аноліту були однаковими і дорівнювали 3 М.

1.3. Електродеіонізаційна очистка розчинів

У центральному відділенні комірки розміщували 15 см^2 набряклого іоніту (у водневій формі), крізь шар іоніту пропускали індивідуальний

розчин, який містив $1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{NiSO}_4$. Експерименти здійснювали в режимі стабілізації напруги при 10 В. Під час процесу через фіксовані проміжки часу відбирали проби з катодного й анодного відділень, а також на виході з центрального відділення. Концентрацію пікелю у пробах визначали атомно-абсорбційним методом. Крім того, під час експерименту контролювали струм, рН діалізату, а також об'єми йоніту і розчинів у електродних відділеннях. Тривалість експерименту становила 8 год. Після його закінчення катіонообмінну мембрану виймали з комірки, з поверхні мембрани видаляли частки йоніту. Для вилучення нікелю мембрану обробляли 3 М розчином H_2SO_4 . Елюат аналізувався на вміст нікелю.

1.4. Дослідження сорбції Ni (II)

Для вивчення сорбції у динамічному режимі за відсутності зовнішнього електричного поля замість мембран використовували інертні непроники поліетиленові плівки, при цьому розчини з електродних відділень видаляли. У центральному відділенні комірки розгашували набряклий іоніт (15 см^3). Крізь іоніт зі швидкістю $6,67 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ пропускали розчин NiSO_4 , концентрація якого становила $1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Під час експерименту контролювали концентрацію і рН розчину на виході з центрального відділення. Всі експерименти здійснювалися за температури 298 К.

2. Результати

2.1. Електродеіонізаційне вилучення Ni (II)

При електродеіонізаційному очищенні розчину кількість молей Ni (II) у катодному відділенні ($n_{\text{Ni,к}}$) постійно зростала, водночас в анодному відділенні нікель був відсутній. Залежність $n_{\text{Ni,к}}$ від часу (t) показує, що швидкість перенесення Ni (II) у катодне відділення зростала протягом перших 6 год (рис. 1) [7]. Надалі швидкість транспорту нікелю залишалася постійною.

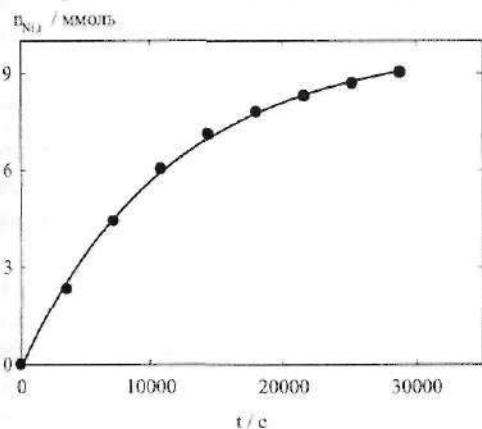


Рис. 1. Залежність кількості молей Ni (II) у катоді від часу електродеіонізації

В інтервалі 0–6 год залежність $n_{\text{Ni,к}}$ від t може бути апроксимована функцією:

$$n_{\text{Ni,к}} = a_1 + a_2 t + a_3 t^2 + a_4 t^3, \quad (1)$$

де a_1 ($4,04 \cdot 10^{-5}$ моль); a_2 ($3,98 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$); a_3 ($-2,81 \cdot 10^{-12}$ моль \cdot с $^{-2}$) і a_4 ($1,80 \cdot 10^{-16}$ моль \cdot с $^{-3}$) – емпіричні коефіцієнти. При $t > 6$ год залежність $n_{\text{Ni,к}} - t$ має лінійний характер.

Концентрація Ni (II) у діалізаті ($C_{\text{Ni,д}}$) поступово зростала і через 4 год стабілізувалася на постійному рівні. Із залежності ступеня очищення розчину (R) від часу електродеіонізації можна зробити висновок, що ступінь очистки розчину поступово зменшувався і досягав постійного значення (0,35) приблизно через 4 год (рис. 2).

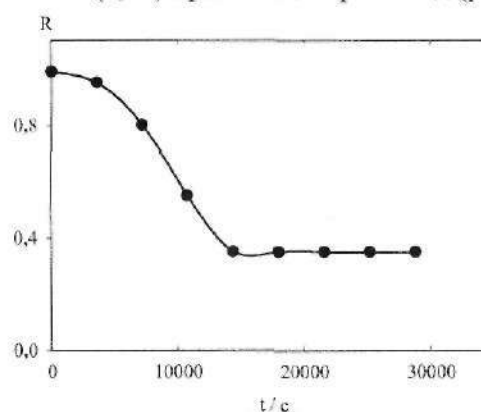


Рис. 2. Залежність ступеня очищення розчину NiSO_4 від часу електродеіонізації

Протягом перших 4 год струм зменшувався від 330 до 80 А \cdot м 2 , що, безперечно, пов'язано із переходом іоніту в пікелезамінену форму. При цьому рН діалізату збільшувалася від 2,2 до 2,5 унаслідок зменшення швидкості йонного обміну в зв'язку з насиченням іоніту. Далі струм і рН діалізату стабілізувалися і залишалися постійними до кінця експерименту. Досить висока кислотність розчину в ділянці стабілізації зумовлена, ймовірно, дифузійною кислотою крізь аніонообмінну мембрану [7, 10].

Було також встановлено, що кількість нікелю у вигляді осаду гідроксосполук на поверхні катіонообмінної мембрани становила 0,2 ммоль. Після закінчення експерименту зменшення об'єму йоніту порівняно з початковим становило 10%.

2.2. Сорбція Ni (II) без електрохімічного впливу

Із залежності ступеня очистки розчину від часу видно, що у міру насичення іоніту концентрація Ni (II) у розчині на виході з центрального відділення зменшувалася (рис. 3). На цьому ж рисунку наведено залежність кількості Ni (II) у фазі йоніту ($n_{\text{Ni,і}}$) від часу. Залежність $n_{\text{Ni,і}} - t$

апроксимується обернено експоненціальною функцією:

$$n_{Ni,t} = b_1(1 - e^{-b_2 t}), \quad (2)$$

де $b_1 = 0,01$ моль, $b_2 = 8,55 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

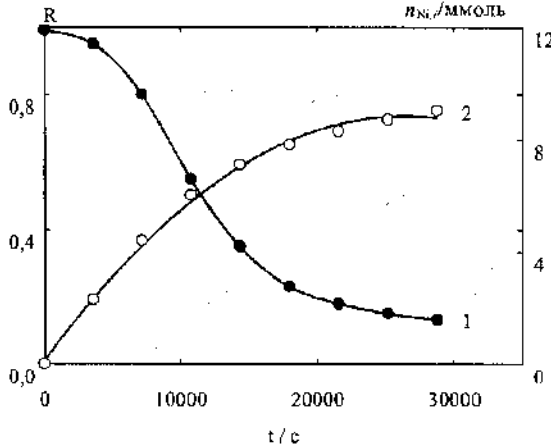


Рис. 3. Сорбція Ni (II) без електрохімічного впливу: крива 1 – залежність ступеня очищення розчину NiSO_4 за відсутності зовнішнього електрохімічного впливу; крива 2 – залежність кількості молей Ni (II), сорбованого йонітом, (2) від часу сорбції

При цьому рН розчину зростає внаслідок зменшення швидкості вивільнення йонів водню при насиченні йоніту іонами Ni (II) (рис. 4). Зображені на цьому рисунку залежності $n_{Ni,t} - t$ і $\text{pH} - t$ мають антибатний характер.

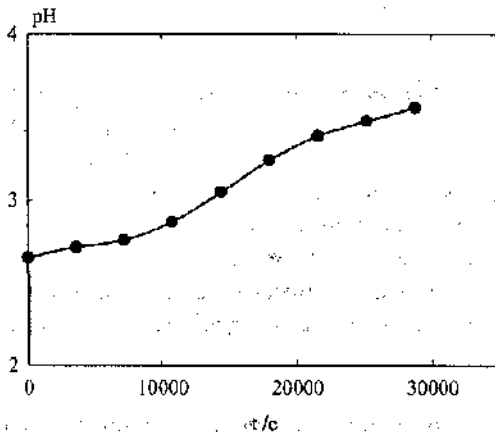


Рис. 4. Залежність рН розчину NiSO_4 на виході з центрального відділення від часу сорбції за відсутності зовнішнього електрохімічного впливу

Слід зазначити, що рН розчину на виході з центрального відділення трохи вищий, ніж у разі електродеіонізації.

3. Обговорення результатів

Одержані результати дають змогу з'ясувати кількісні закономірності електродеіонізаційного вилучення нікелю.

Потік іонів крізь мембрану ($N_{Ni,m}$), зумовлений перенесенням крізь об'єм розчину в цент-

ральному відділенні, визначається як

$$N_{Ni,m} = \frac{1}{S_m} \frac{dn_{Ni,x}}{dt}, \quad (3)$$

де S_m – ефективна площа мембрани. З іншого боку, якщо лімітувальною стадією перенесення катіонів у розчині є міграція, величину $N_{Ni,m}$ можна представити у вигляді:

$$N_{Ni,m} = u_{Ni,p} C_{Ni,p} \text{grad } E_i + k_{Ni} (C_{Ni,p} - C_{Ni,p}^0), \quad (4)$$

де $\text{grad } E_i$ – падіння потенціалу в центральному відділенні (фактично, у шарі йоніту); $u_{Ni,p}$ – рухливість іонів у розчині; k_{Ni} – коефіцієнт масопереносу; $C_{Ni,p}$ і $C_{Ni,p}^0$ – концентрації іонів в об'ємі розчину і примембранному прошарку розчину з боку центрального відділення відповідно. Для симетричного електроліту справедлива рівність міграційної і дифузійної складових рівняння (4) і, таким чином, враховуючи (3), маємо:

$$\frac{dn_{Ni,x}}{dt} = 2S_m u_{Ni,p} C_{Ni,p} \text{grad } E_i. \quad (5)$$

Величину $\text{grad } E_i$ можна обчислити за формулою [11]:

$$\text{grad } E_i = \frac{E - (E_{кат.} + E_{ан.})}{l}, \quad (6)$$

де $E_{кат.}$, $E_{ан.}$, E – катодний, анодний потенціали і напруга на комірці відповідно; l – ширина шару йоніту.

При розрахунку $\text{grad } E_i$ впливом спаду напруги в катодному й анодному відділеннях можна знехтувати внаслідок високої електропровідності розчинів H_2SO_4 [10]. Градієнти потенціалів у мембранах також не брали до уваги, що пов'язано з малою товщиною мембран. З огляду на те, що величина $(E_{кат.} + E_{ан.})$, одержана з вольт-амперометричних вимірювань, становила 1,8 В, то $\text{grad } E_i = 820 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Оскільки $C_{Ni,p} = 1$ моль $\cdot \text{м}^{-3}$, а при 298 К $u_{Ni,p} = 4,99 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [12], відповідно до рівняння (5) одержуємо

$$\frac{dn_{Ni,x}}{dt} = 1,23 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Якщо в розчині NiSO_4 перенесення іонів лімітується дифузією, $C_{Ni,p}^0 = 0$. Швидкість перенесення крізь мембрану можна виразити рівнянням:

$$\frac{dn_{Ni,x}}{dt} = 2S_m k_{Ni} C_{Ni,p}. \quad (7)$$

Коефіцієнт масопереносу визначається за формулою:

$$\frac{k_{Ni} d_i}{D_{Ni,p}} = 1,52 \left(\frac{w d_i}{v_p} \right)^{0,55} \cdot \left(\frac{v_p}{D_{Ni,p}} \right)^{0,33}, \quad (8)$$

де d_i – ефективний діаметр часток іоніту; $D_{Ni,p}$ – коефіцієнт дифузії іонів у розчині; w_p – лінійна швидкість потоку; v_p – в'язкість розчину.

З огляду на те, що ефективний діаметр часток становив приблизно $6,5 \cdot 10^{-4}$ м, лінійна швидкість потоку – $6,70 \cdot 10^{-3}$ м·с⁻¹, а при 298 К $D_{Ni,p} = 6,49 \cdot 10^{-10}$ м²·с⁻², $v_p = 8,99 \cdot 10^{-7}$ м²·с⁻¹ [12], величина k_{Ni} була оцінена, як $3,93 \cdot 10^{-5}$ м·с⁻¹. Відповідно до рівняння (7) одержуємо

$$\frac{dn_{Ni,k}}{dt} \approx 1,18 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Оскільки лімітувальною стадією сорбції із розведених розчинів на йонообмінних смолах є зовнішньодифузійна кінетика, швидкість перенесення іонів крізь приповерхневий шар іоніту можна записати за допомогою рівняння:

$$\frac{dn_{Ni,d}}{dt} = m_i S_i k_{Ni} (C_{Ni,p} - C_{Ni,p}^0), \quad (9)$$

де $C_{Ni,p}^0$ – концентрація іонів у приповерхневому шарі іоніту; m_i – кількість часток іоніту; S_i – площа поверхні частки іоніту з врахуванням приповерхневого шару розчину, тобто $S_i = 4\pi(r_i + \delta)^2$, де r_i – радіус часток, а δ – ширина приповерхневого шару

$$\left(\delta = \frac{D_{Ni,p}}{k_{Ni}} \right).$$

У нашому випадку $\delta = 1,65 \cdot 10^{-5}$ м, а $S_i = 1,47 \cdot 10^{-6}$ м². Враховуючи, що частка твердої фази в насипному шарі досягає 60%, об'єм іоніту в центральному відділенні становить $9,00 \cdot 10^{-6}$ м³, об'єм частки іоніту – $1,44 \cdot 10^{-10}$ м³ і, відповідно, $m_i = 6,26 \cdot 10^4$. Припустимо, що на початковій стадії сорбції $C^0 \rightarrow 0$ $\frac{dn_{Ni,d}}{dt}$ дорівнює $3,62 \cdot 10^{-6}$ моль·с⁻¹, що значно вище швидкості перенесення Ni (II) у катодіт під дією електричного поля незалежно від лімітувальної стадії транспорту іонів. Таким чином, на початковому етапі електродеіонізації Ni (II) переважно сорбується на йоніті. Внаслідок цього перенесення іонів нікелю в катодне відділення є незначним.

При зростанні вмісту Ni (II) в іоніті і зменшенні ступеня очистки розчину потік іонів у катодіт збільшувався і врешті досягав постійного значення. Через 4 год концентрація Ni (II) у розчині в центральному відділенні, оцінена як середня величина концентрацій на вході і виході, становила $0,82$ моль·м⁻³. Розрахунок за рівняннями (5) і (7) показав, що швидкості перенесення Ni (II) крізь розчин у міграційному і дифузійному режимах становлять $1,01 \cdot 10^{-7}$ і $9,67 \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹ відповідно. Отже, лімітувальною стадією перенесення крізь розчин є дифузія.

Диференціювання рівняння (1) дає змогу знайти значення

$$\frac{dn_{Ni,k}}{dt}$$

в інтервалі 1–6 год для процесу електродеіонізаційного вилучення нікелю. Швидкість перенесення іонів Ni (II) в інтервалі 6–8 год була знайдена з кута нахилу відповідної ділянки кривої $n_{Ni,k} - t$ до осі абсцис. Результати представлено на рис. 5 (крива 1). Аналіз рис. 5 дає змогу зробити висновок, що в ділянці стабілізації потоку іонів крізь мембрану швидкість перенесення іонів Ni (II) у системі іоніт – розчин ($1,92 \cdot 10^{-7}$ моль·с⁻¹) значно вище від швидкості транспорту іонів крізь розчин ($9,67 \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹).

$$\frac{dn_{Ni}}{dt} \cdot 10^7 / \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$$

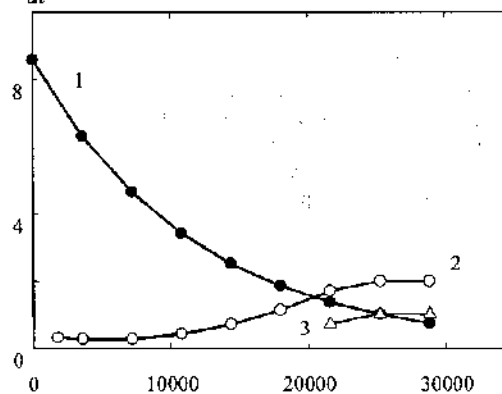


Рис. 5. Залежності швидкості перенесення Ni (II) до катодіту при електродеіонізації (1), швидкості сорбції за відсутності зовнішнього електрохімічного впливу (2), та швидкості перенесення Ni (II) до катодіту за рахунок перенесення крізь іоніт

Швидкість сорбції Ni (II) на йоніті без електрохімічного впливу розраховано шляхом диференціювання рівняння (2) (рис. 5, крива 2). Швидкість перенесення крізь іоніт в умовах стабілізації потоку (рис. 5, крива 3) розраховано як різницю між $\frac{dn_{Ni,k}}{dt}$ (рис. 5, крива 1) і швидкістю перенесення через розчин ($9,67 \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹). Очевидно, що стаціонарний стан при електродеіонізації досягається за однакових швидкостей сорбції і перенесення крізь іоніт. З рис. 5 видно, що така ситуація виникає через 7 год після початку експерименту. У той же час аналіз рис. 4 дає змогу зробити висновок, що після 7 год ступінь очищення розчину за рахунок сорбції становить 0,15. За рахунок переносу іонів через розчин у катодіт за 1 год надходить $3,48 \cdot 10^{-4}$ моль Ni (II), внаслідок чого ступінь очищення досягає 0,15 (з огляду на те, що крізь центральне відділення за 1 год проходить $2,4$ дм³ розчину). Таким чином, сумарна величина R становить 0,3, і, як видно з рис. 2, дуже близька до експериментальної (0,35).

Висновки

Встановлено, що електродеіонізаційна очистка розведених нікелевмісних розчинів із використанням іоніту *Dowex HCR-S* дає змогу пришвидшити вилучення Ni (II). За стаціонарних умов вихід за струмом становить = 31%, а ступінь очищення розчину - 35%. Показано, що на початковому етапі електродеіонізації швидкість сорбції Ni (II) значно перевищує швидкість перенесення йонів у католіт.

Зменшення енерговитрат і збільшення ефек-

тивності електродеіонізації пов'язано з розробкою матеріалів, що характеризуються більшою рухливістю сорбованих іонів порівняно з *Dowex HCR-S*, а також з оптимізацією процесу і розробкою досконаліших конструкцій електродіалізних апаратів. Електродеіонізаційна очистка ефективна для розведених розчинів із вмістом двовалентних іонів, менших, ніж 1 моль-м⁻³, що є однією з переваг методу електродеіонізації порівняно з іншими електрохімічними методами очищення, такими, як електроліз.

1. Spoor P. B., Koene L., ter Veen W. R., Janssen L. J. J. Electrodeionization 3: The removal of nickel from dilute solutions // *J. Appl. Electrochem.* - V. 32.- 2002.- № 1.- P. 1-Ю.
2. Spoor P. B., Koene L., Janssen L. J. J. Electric potential and concentration gradient in a hybrid ion-exchange electro dialysis system // *J. Appl. Electrochem.* - 2002.- V. 32.- № 4.- P. 369-377.
3. Pilot scale deionization of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system // Spoor P. B., Grabovska L., Koene L., Janssen L. J. J., ter Veen W. R. // *Chem. Eng. I* - 2002,- V. 89.- № 1-3.- P. 193-202.
4. Glueckauf E. Electro-Deionisation through a Packed Bed // *British Chemical Engineering.*-1959.- V. 4.- № 12.- P. 646-651.
5. Ganzi G., Wood J., Griffin C. Water Purification and Recycling Using the CDI Process // *Environmental Progress.*- 1992.-V. 11.-№ 1.-P. 49-53.
6. Мархол М. Ион'ообменники в аналитической химии - М.: Мир, 1985.-Т. 1.-250 с.
7. Dzyazko Yu. S., Belyakov V. N. Purification of a Diluted Nickel Solution Containing Nickel by a Process Combining Ion Exchange and Electrodialysis // *Desalination.* - 2004.-V. 162.-P. 179-189.
8. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Беляков В. Н. Особенности кинетики сорбции ионов Ni (II) ионообменными смолами // *Укр. хим. журн.*- 2003.- Т. 69, № 7.- С. 8-12.
9. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Беляков В. Н. Электроперенос в системе Ni²⁺-H⁺ в ионообменной органической матрице // *Химия и технология воды.*- 2003.- Т. 26.- № 6.- С. 515-524.
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.- V. 31.- № 5.- P. 523-530.
11. Walsh F. A First Course in Electrochemical Engineering,- London, UK.: Alresford Press, 1993.- 381 p.
12. Parsons R. Handbook of electrochemical constants.- London.: Butterworth Scientific Publications, 1959.- 192 p.

Yu. Dzyazko, V. Atamaniouk

PURIFICATION OF SOLUTIONS CONTAINING NICKEL USING ELECTRODIALYSIS AND ION EXCHANGE COMBINING PROCESS

A possibility to use an ion-exchanger - Dowex HCR-S with 8-10% cross-linkage for electrodeionization purification of diluted nickel-containing solutions are shown in the paper. It was shown, that a rate of ion-exchange increases under applied potential. Under stationary conditions a current efficiency reaches ~ 31%, while a degree of the solution purification is 35%.