

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ ІОНІВ Ni (II) НЕОРГАНІЧНИМИ ІОНІТАМИ НА ОСНОВІ ГІДРОФОСФАТУ ЦИРКОНІЮ

З метою розробки технології синтезу сорбентів для ефективного вилучення нікелю розбавлених розчинів гальванічних виробництв і промислових стоків вивчено внутрішньодифузійну рухливість адсорбованих іонів Ni (II) в об'ємній фазі гідрофосфату цирконію різного складу. Наведено короткий опис методів синтезу гідрофосфатів цирконію із різним співвідношенням фосфору і цирконію. Розглянуто природу функціональних груп у гідрофосфаті цирконію і вивчено ступінь їх дисоціації

Показано, що швидкість сорбції іонів Ni (II) на гідрофосфатах цирконію зумовлено структурними характеристиками цих іонітів, які, у свою чергу, залежать від умов синтезу. Найбільшу рухливість іонів нікелю знайдено для зразка, одержаного шляхом фосфатування ксерогелю оксиду цирконію.

1. Вступ

Для вилучення важких металів, зокрема нікелю, із відпрацьованих низькоконцентрованих розчинів гальванічних виробництв і промислових стоків вважаються перспективними технології, основані на комбінованому методі електродіалізу й іонного обміну (електродеіонізації) [1-4]. Електродеіонізація включає концентрування у фазі іоніту і направлений перенос іонів через іоніт і мембранну систему під дією градієнта електричного потенціалу.

Підвищення ефективності вилучення Ni (II) пов'язано, зокрема, з вибором відповідного іоніту. Відомо, що неорганічні матеріали, такі як гідрофосфат цирконію (ГФЦ) характеризуються високою селективністю по відношенню до іонів важких металів, а також значною електричною провідністю при кімнатній температурі [5]. Це дозволяє припустити перспективність використання ГФЦ у процесах електродеіонізації.

Одним з найважливіших параметрів, що обумовлюють ефективність використання того чи іншого іоніту в процесах електродеіонізації, є внутрішньодифузійна рухливість адсорбованих іонів [1, 3]. У зв'язку з цим метою даної праці була оцінка рухливості іонів нікелю в об'ємній фазі для ГФЦ різного складу.

2. Експериментальна частина

2.1. Синтез і характеристики зразків ГФЦ

Для проведення досліджень були синтезовані зразки ГФЦ із різним вмістом функціональних груп. Методика одержання зразків ГФЦ-1 і ГФЦ-2, детальний опис якої наведено в [6], складалася з приготування гідрогелю діоксиду цирконію за реакцією гідролізу $ZrOCl_2$ в присутності гелеутворювачів - гліцерину, уротропіну і карбаміду. Для

цього до 1 М водного розчину $ZrOCl_2$ додавали змішаний водний розчин, що містив 1,4 М гліцерину, 2 М уротропіну і 2 М карбаміду, при співвідношенні об'ємів розчинів 1:1. Одержаний гідрогель висушували при 333 К протягом 5-6 годин, промивали деіонізованою водою до повного вилучення іонів Cl й обробляли 5 М розчином H_3PO_4 при 373 К протягом 30 хвилин (ГФЦ-1) і 1 години (ГФЦ-2).

Зразок ГФЦ-3 також був синтезований за відомою методикою [7], яка базувалася на змішуванні розчинів $ZrOCb$ і H_3PO_4 . Гідрогель диспергували в неполярному органічному розчиннику (декані), промивали деіонізованою водою до рН 5 і висушували при кімнатній температурі.

У випадку ГФЦ-4 для забезпечення рівномірного розподілу функціональних груп в об'ємі гранул іоніту шойно отриманий гел, минаючи стадії сушки і відмивання від іонів Cl, фосфатували 5 М розчином H_3PO_4 при 373 К протягом 1 години [8].

Зразок ГФЦ-5 одержували за методикою, аналогічною методу синтезу зразка ГФЦ-2, однак, у цьому випадку, гідрогель гідроксиду цирконію осаджувався за допомогою розчину гелеутворювачів, що містив 1,4 М гліцерину, 2 М уротропіну і 6 М карбаміду [8].

Форма часток іоніту була близька до сферичної. Для одержання характеристик іонітів були використані фракції 0,2-0,5 мм.

Мольні частки P і Zr у зразках і, відповідно, співвідношення P: Zr (П) визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-84A. Для цього на частки іоніту, закріплені на золотій пластині, напилювали у вакуумі шар золота (тиск 100 Па). Вказані мольні частки знаходили також хімічним методом, а саме розчиненням зразків у концентрованій H_2SO_4 з наступним фотометричним аналізом розчину згідно [9].

Для визначення ступеня дисоціації функціональних груп використовували оригінальний метод, який дозволяє уникнути використання лужних розчинів. Через серію іонообмінних колонок діаметром 4 мм пропускали 1 М розчин NaCl, попередньо підкислений HCl до заданого значення pH. Лінійна швидкість потоку розчину складала $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ м · с⁻¹. Колонки термостатували при температурі 298 К, у термостаті UTU-2/77. Електропровідність розчинів контролювали за допомогою кондуктометра HI9932. Обробку іоніту припиняли при досягненні однакових значень електропровідності розчину на вході та виході із колонок. Насичені зразки промивали послідовно деіонізованою водою і 2 М H₂SO₄. Вміст Na⁺ в елюаті визначали за допомогою полум'яного фотометра ПФМ-У4.2 і розраховували концентрацію Na⁺ в об'ємі іоніту C_{Na}.

Середній діаметр пор розраховували з ізотерм десорбції азоту, одержаних за допомогою адсорбційного аналізатора Tristar 3000.

Повну катіонообмінну ємність іонітів визначали шляхом їх обробки розчином Na₂HPO₄ із наступним титруванням елюату, як вказано в [10]. Для визначення повної аніонообмінної ємності іоніти обробляли 0,1 М розчином HCl, а потім титриметричним методом визначали вміст кислоти в елюаті відповідно до [10].

2.2. Вивчення кінетики сорбції

Кінетику сорбції досліджували методами обмеженого об'єму (ГФЦ-1 - ГФЦ-3) [6] і тонкого шару (ГФЦ-4, ГФЦ-5) [9]. Були відібрані фракції і 0,16-0,25 мм (ГФЦ-1 - ГФЦ-3), і 0,10-0,25 мм (ГФЦ-4, ГФЦ-5).

Зразки перебували в контакт з 0,1 М розчином NiSO₄ протягом 48 годин при інтенсивному перемішуванні. Вибір концентрації розчину був обумовлений тим, що лімітуючою стадією сорбції у цих умовах є внутрішньодифузійна кінетика [11]. Співвідношення об'ємів іоніту і розчину дорівнювало 1:400. Після закінчення визначеного періоду

контакт іоніту і розчину переривали, обробляли іоніт 2 М розчином H₂SO₄ і аналізували елюат атомно-абсорбційним методом. Як було встановлено, величина pH рівноважного розчину практично протягом всього періоду була в межах 2,8-3.

Для дослідження кінетики сорбції методом тонкого шару наважку зразків (ГФЦ-4, ГФЦ-5) розміщували у вигляді моношару між двома сітками, фіксованими на кінці скляної трубки діаметром 1,5 см, з'єднаної з насосом СНМ. Через шар іоніту протягом заданого періоду часу пропускали 0,1 М розчин NiSO₄, підкислений H₂SO₄ до pH 3. Розчин пропускали при заданій температурі (298 К) в прямоточному режимі зі швидкістю 25 см³ · с⁻¹. Після закінчення певного інтервалу часу іоніт промивали деіонізованою водою і десорбували іони нікелю 2 М H₂SO₄. Вміст десорбованого компонента в елюаті визначали атомно-абсорбційним методом.

3. Результати й обговорення

3.1. Характеристики іонітів

Характеристики отриманих зразків ГФЦ представлені в табл. 1. Як видно з таблиці, синтезовані матеріали мають мезопористу структуру. У випадку ГФЦ-5 вміст фосфору за методом скануючої електронної мікроскопії дещо вище відповідної величини, визначеної шляхом хімічного аналізу. Для інших зразків мольні співвідношення P:Zr, визначені двома різними способами, практично збігаються. Слід також зазначити, що ГФЦ-1 і ГФЦ-3 характеризуються більш низьким вмістом фосфору порівняно з іншими зразками.

Залежність сорбційної ємності іоніту ГФЦ-3 від pH розчину, який пропускають через колонку, представлена на рис. 1. Видно, що залежність C_{Na} - pH має вигляд, характерний для слабкокислотних поліфункціональних іонітів. Перша ступінь кривої відповідає відщепленню протона від дигідрофосфатних груп -OP₂H₂:



Таблиця 1. Характеристики зразків іонітів

Показники		ГФЦ-1	ГФЦ-2	ГФЦ-3	ГФЦ-4	ГФЦ-5	
Скануючий електронний мікроскоп	Мольна частка	Zr	0,34	0,26	0,34	0,10	0,26
		P	0,23	0,28	0,23	0,20	0,28
	Мольне співвідношення Zr:P	1,47:1	0,92:1	1,47:1	0,50:1	0,92:1	
Хімічний аналіз	Мольне співвідношення Zr:P	1,53:1*	0,92:1*	1,50:1*	0,53:1**	1,10:1**	
Середній діаметр пор, нм		11,3*	11,5*	10,6*	24,1*	11,5*	
Вміст груп -PO ₄ H ₂ , моль · кг ⁻¹		1300	1600	1100	1200**	1500**	
pK ₁		3,2*	2,4*	3,4*	2,2**	2,0**	
Вміст груп =PO ₄ H, моль · кг ⁻¹		0	0	0,2	0,5**	0**	
pK ₂		5,3*	4,5*	5,2*	4,2**	3,8**	
Повна аніонообмінна ємність, моль · кг ⁻¹		500	100	100	<100	100	
Повна катіонообмінна ємність, моль · кг ⁻¹	Експериментальна	3500*	4200*	3600*	2900**	4900**	
	Розрахована	3100	3300	3400	2000	3100	

*Використано дані зі статті [6].

**Використано дані зі статті [9].

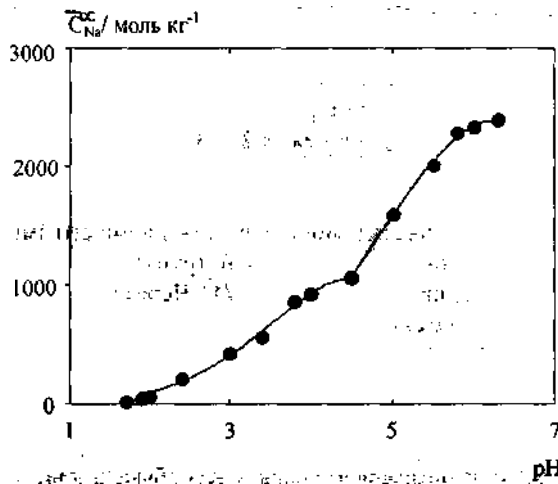
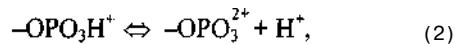


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності ГФЦ-3 іонів Na^+ від pH розчину

Наявність другого ступеню пов'язана із подальшою дисоціацією груп $-OPO_3H^+$:



а також з депротонуванням гідрофосфатних груп $(-O)_2PO_2H$:

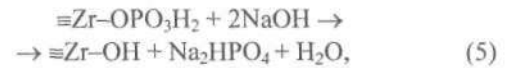


Оскільки структура зразків ГФЦ є аморфною, функціональні групи характеризуються широким спектром рК, зважаючи на це, можна говорити лише про ефективні значення цих величин, які визначалися таким чином. Кожну ступінь кривої екстраполювали на нескінченність, визначали повний вміст кожної з груп в одиниці об'єму іоніту, розраховували ступінь нейтралізації цих груп, α , і з залежності $pH - \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ визначали рК згідно з рівнянням Гендерсона-Гассельбаха [12].

Залежності $C_{Na^+} - pH$ для інших іонів є аналогічними і тому не наводяться. Ефективні величини рК фосфоровмісних груп для всіх зразків представлені у табл. 1. Як видно з таблиці, рК дисоціації кислотних груп збільшується при зменшенні вмісту фосфору в іонітах. Крім того, зразкам ГФЦ-1 і ГФЦ-3 притаманна аніонообмінна ємність, у той час як сорбція аніонів на інших зразках досить незначна.

Повна катіонообмінна ємність сорбентів типу ГФЦ обумовлена сумарною кількістю дигідрофосфатних, гідрофосфатних і гідроксильних груп. У той же час повна аніонообмінна ємність ГФЦ визначається вмістом гідроксильних груп. Однак, як впливає з табл. 1, експериментально визначений вміст катіонообмінних груп в іонітах значно перевищує вміст, розрахований на основі залежностей $C_{Na^+} - pH$ і аніонообмінної ємності іоніту. Виявлена закономірність характерна для всіх іонів за винятком ГФЦ-4.

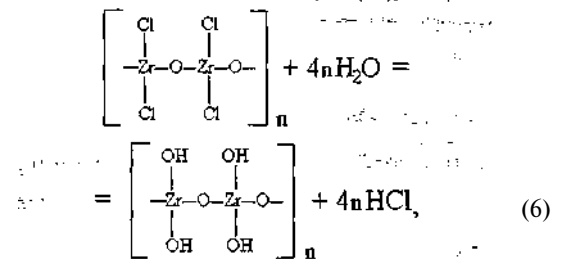
Таку невідповідність можна пояснити частковим гідролізом іонів у лужному середовищі (у даному випадку в розчині Na_2HPO_4) [13]:



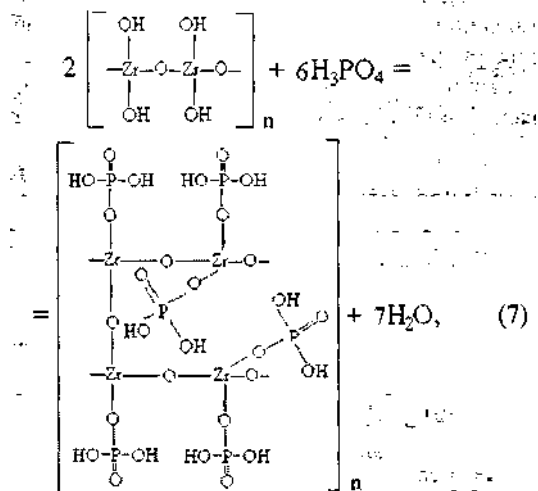
що призводить до деякого завищення величин повної катіонообмінної ємності, пов'язаних з використанням лужних розчинів.

Слід також зазначити, що зразки ГФЦ-1, ГФЦ-2 і ГФЦ-5 містять тільки дигідрофосфатні групи, які дисоціюють за східчастим механізмом. У той же час, зразки ГФЦ-3 і ГФЦ-4 містять деяку кількість гідрофосфатних груп.

Одержані результати свідчать про те, що сорбційні властивості ГФЦ обумовлені способами синтезу. Зокрема, при осадженні гідрогелю гідратованого діоксиду цирконію із розчину $ZrCl_4$ утворюється полімер цирконілхлориду [14]. Збільшення часу гелеутворення, а також подальше висушування сприяє формуванню однорідної структури. При обробці висушеного гелю (ксерогелю) водою внаслідок реакції гідролізу:



утворюється гідратований діоксид цирконію. При фосфатуванні відбувається заміщення гідроксильних груп і утворення полімеру типу:



Скорочення періоду гелеутворення призводить, очевидно, до появи більш щільних ділянок гелю. Фосфатування цих ділянок, ймовірно, відбувається не повністю. При цьому утворюється тривимірна структура:

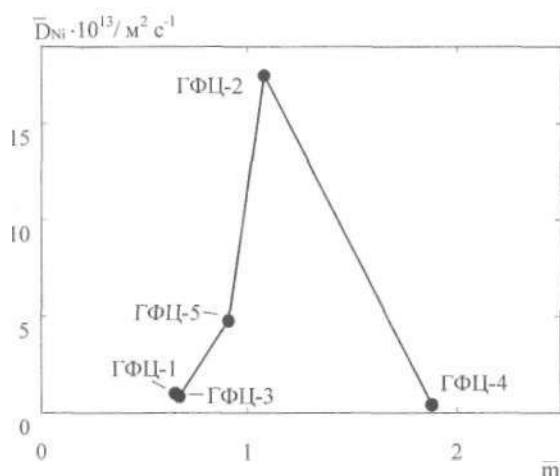


Рис. 4. Залежність коефіцієнта дифузії Ni (II) від мольного співвідношення P:Zr. Величини \bar{D}_{Ni} наводяться згідно зі статтями [6, 9]

\bar{d} відповідає 2,05 мм (ГФЦ-1, ГФЦ-2, ГФЦ-3) і 1,75 мм (ГФЦ-4, ГФЦ-5). Таким чином, оцінений час напівобміну становив 3100 с (ГФЦ-1 [6]), 120 с (ГФЦ-2, [6]), 3600 с (ГФЦ-3, [6]), 5400 с (ГФЦ-4, [9]), 478 с (ГФЦ-5, [9]).

Залежність коефіцієнтів дифузії від мольного співвідношення P:Zr зображено на рис. 4. Видно, що величини \bar{D}_{Ni} збільшуються при зростанні \bar{m} і досягають максимальних значень для зразка ГФЦ-3. У той же час, для зразка ГФЦ-4 із найбільшим мольним співвідношенням P:Zr спостерігається мінімальна рухливість Ni (II).

Крім того, немає чіткої залежності між коефіцієнтом дифузії іонів нікелю і їх концентрацією в іонітах при $\tau \rightarrow \infty$. Коефіцієнт дифузії зменшується в такій послідовності ГФЦ-5, ГФЦ-3, ГФЦ-1 і різко зростає у випадку ГФЦ-2. У випадку ГФЦ-4, що характеризується максимальною сорбційною ємністю, величина \bar{D}_{Ni} мінімальна.

Відомо, що дифузія сорбованого іона в частці іоніту визначається градієнтом концентрації (для ізотопного обміну), а також градієнтами концентрації й електричного потенціалу (у випадку обміну іонів різних елементів) [12]. Виходячи з цього, можна припустити, що рухливість сорбованих іонів буде максимальною для зразка, який характеризується найбільшою сорбційною спорідненістю до іонів Ni (II), а саме для ГФЦ-4. Аномальну поведінку цього зразка, ймовірно, можна пояснити більш сильною специфічною взаємодією сорбованих іонів із функціональними групами, зважаючи на те, що даний зразок характеризується

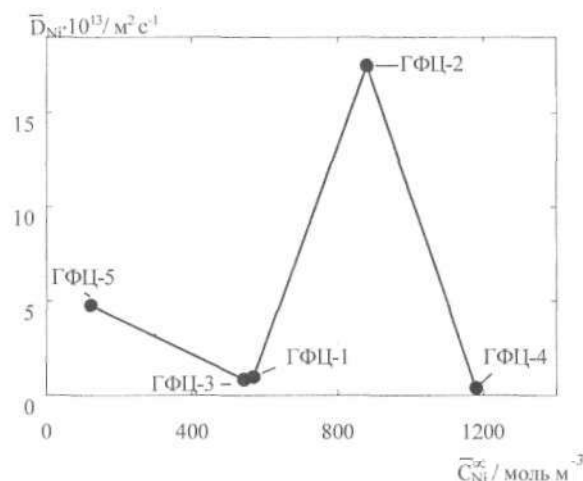


Рис. 5. Залежність коефіцієнта дифузії Ni (II) у ГФЦ від концентрації іонів при $\tau \rightarrow \infty$. Величини \bar{D}_{Ni} наводяться згідно зі статтями [6, 9]

максимальним мольним співвідношенням P:Zr. Аналіз залежностей, представлених на рис. 3–5, дозволяє також підтвердити припущення про те, що сорбенти ГФЦ-1 і ГФЦ-3, отримані шляхом фосфатування гідрогелю оксиду цирконію і безпосереднім змішуванням реагентів, відповідно, характеризуються аналогічними структурно-сорбційними властивостями. У той же час властивості сорбентів залежать від умов осадження гідрогелю оксиду цирконію: зразки ГФЦ-2 і ГФЦ-5 демонструють різну сорбційну поведінку.

4. Висновки

Швидкість сорбції іонів Ni (II) на гідрофосфатах цирконію зумовлена структурними характеристиками цих іонітів, які, у свою чергу, залежать від умов синтезу. Найбільша рухливість іонів нікелю ($\bar{D}_{Ni} = 1,75 \cdot 10^{-12} m^2 \cdot c^{-1}$) знайдена для зразка, одержаного шляхом фосфатування ксерогелю оксиду цирконію. У той же час, для зразка ГФЦ-4, одержаного фосфатуванням гідрогелю, який характеризується максимальним співвідношенням P:Zr і найбільшою сорбційною спорідненістю до Ni (II), рухливість іонів Ni найменша ($\bar{D}_{Ni} = 4,80 \cdot 10^{-13} m^2 \cdot c^{-1}$).

Величини ефективних коефіцієнтів дифузії \bar{D}_{Ni} , одержані для неорганічних фосфатних іонітів ГФЦ-2, є величинами того ж порядку, що і коефіцієнти дифузії іонів нікелю для іонообмінних смол, які містять 8–16 % зшиваючого агента і традиційно використовуються для електродеіонізаційного вилучення Ni (II) [1].

1. Dzyazko Yu. S., Belyakov V. N. Purification of a Diluted Nickel Solution Containing Nickel by a Process Combining Ion Exchange and Electrodialysis II Desalination.-2004.- 162. P. 179-189.
2. Spoor P. B., Koene L., ter Veen W. R., Janssen L. J. J. Electrodeionization 3: The removal of nickel from dilute solutions II J. Appl. Electrochem.- 2002.- V. 32, № 1.- P. 1-10.

3. Spoor P. B., Koene L., Janssen L. J. J. Electric potential and concentration gradient in a hybrid ion-exchange electro dialysis system II J. Appl. Electrochem.- 2002.- V. 32, № 4.- P. 369-377.
4. Spoor P. B., Grabovska L., Koene L., Janssen L. J. J., ter Veen W. R. Pilot scale deionization of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange - electro dialysis system II Chem. Eng. J.- 2002.- V. 89, № 1-3.-P. 193-202.

5. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. - К.: Наук, думка, 1998.-298 с.
6. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Пальчик А. В., Беляков В. Н. Подвижность ионов Ni (II) в неорганических ионитах на основе гидроксофосфата циркония // Теорет. и эксперим. ХИМ.-2003,- Т. 39, № 6.-С. 368-372.
7. Стрелко В. В. Новые неорганические иониты и возможности их применения для очистки производственных растворов и промстоков // Роль химии в охране окружающей среды,- К.: Наук, думка, 1983.-304 с.
8. Chariot C Les Methodes de la Chimie Analytique.- Paris: Masson, 1961.-875 p.
9. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Пальчик А. В. Извлечение ионов никеля из разбавленных растворов комбинированным методом электролиза и ионного обмена // Журнал прикл. хим.- 2005.- 78, № %, - с. 418^124.
10. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии.- М.: Мир, 1985.-Т. 1.-250 с.
11. Boyd G. E., Adamson A. W., Mayera P. P. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. 2. Kinetics // J. Amer. Chem. Soc- 1947.- V. 69, № 11.- P. 2836-2848.
12. Helfferich F. Ion Exchange.- N.Y.: Dover, 1995.- 670 p.
13. Матерога Е. А., Скабичевский П. А. Ионнообменные свойства цирконил-фосфата: Ч. 1. Исследование зависимости ионнообменных свойств цирконил-фосфата в зависимости от условий его получения // Вестник ЛГУ,- 1964.- Т. 2, № 10.- С. 65-73.
14. Беляков В. И. Функциональные неорганические ионнообменные материалы на основе фосфатов и оксидов титана и циркония: Дис.... докт. хим. наук: 02.00.04.- К., 1991.- 362 с.
15. Boyd G. E., Soldano B. A. Self-diffusion of cations in and through sulfonate polystyrene cation-exchange polymers // J. Amer. Chem. Soc-1953.-75, № 10.- P. 6091-6095.

Yu. Dzyozko, L. Rojdestvenska, A. Pal'chik, V. Belyakov, V. Atamaniouk

FEATURES OF Ni (II) IONS SORPTION KINETICS BY INORGANIC ION EXCHANGERS ON THE BASIS OF ZIRCONIUM HYDROPHOSPHATES

Interior diffuse mobility of Ni (II) ions in a zirconium hydrophosphates bulk phase with various composition was investigated for preparation of sorbents for effective nickel extraction from dilute solutions of galvanic manufactures and industrial wastes. A series of zirconium hydrophosphates samples with a various relation of phosphorus and zirconium were prepared by sol-gel method. Their phase composition, local bulk structure, surface properties, nature and dissociation degree of functional groups the appear to be defined.

It was shown that the sorption rate of Ni (II) ions on zirconium hydrophosphates was caused by the structural characteristics of these ion exchangers, which, in its turn, depend on synthesis conditions. The greatest nickel ions mobility was found for a sample obtained by phosphorylation of zirconium oxide xerogel.