

УДК 541.135

*Дзязько Ю. С., Атаманюк В. Ю.*

## **МЕТОД ЕЛЕКТРОДЕЙОНІЗАЦІЇ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ТА СТІЧНИХ ВОД ВІД ЙОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ**

*Огляд присвячено аналізу основних принципів та можливостей використання електродейонізації - комбінованого методу, що поєднує електродіаліз та йонний обмін, для видалення з розчинів катіонів важких металів. Проаналізовано вплив на проведення процесів таких факторів, як концентрація катіонів, рН, тип мембрани та йоніту, швидкість потоку, утворення осаду тощо з метою вибору найбільш оптимальних умов електродейонізації.*

### **1. Вступ**

Починаючи з 1970-х років в усьому світі більш актуальними та пріоритетними стають наукові та технологічні дослідження, спрямовані на

захист та охорону довкілля. Це викликано усвідомленням незворотності негативного антропогенного впливу на оточуюче середовище, що може призвести до реальної загрози самому

існуванню людства. У зв'язку з цим утвердилася переконлива думка, що природоохоронні заходи мають бути пріоритетними й міждисциплінарними.

Насичення природного середовища шкідливими речовинами, зокрема токсичними важкими металами, стає все більш усвідомлюваною небезпекою для нормальної життєдіяльності й здоров'я людства. Цей чинник поряд зі зростанням кількості народонаселення, виснаженням природних ресурсів, збільшенням промислового та сільськогосподарського виробництва розглядається у глобальних моделях майбутнього як один із найбільш фундаментальних факторів.

Інтенсивне зростання промислового виробництва й енергетики, освоєння природних ресурсів і розвиток сільського господарства в районах з обмеженими джерелами прісної води, зростання кількості народонаселення створюють в усьому світі дефіцит прісної води. Поряд з цим, розвиток деяких галузей промисловості, зокрема таких, як оптична, фармацевтична, хімічна обумовлює потребу води з високим ступенем очищення. Водночас збільшуються обсяги стічних вод, які, у свою чергу, впливають на довкілля і стан водних басейнів. Таким чином, проблема розробки ефективних способів очищення води від небажаних домішок залишається вельми актуальною [1].

До 1950 р. очищення води здійснювалось за допомогою дистиляції, та, на жаль, цей метод пов'язаний із використанням громіздкого устаткування і великих енергетичних затрат. З 1950 р. глибоке очищення води здійснювалось, в основному, з використанням іонного обміну. Основними недоліками цього методу є необхідність хімічної регенерації сорбентів, що пов'язано з використанням значної кількості агресивних реагентів, а також складність апаратного оформлення. З 1970 р. для отримання води високого ступеня очищення в промислових масштабах застосовується електродіаліз, що поєднується зі зворотним осмосом. Цей метод очищення і концентрування розчинів вигідно відрізняється завдяки низькій матеріаломісткості й простоті обслуговування. Крім того, електродіаліз може здійснюватися практично безперервно. Проте широкомасштабний розвиток зазначеної технології обмежується її високою енергомісткістю і низькою продуктивністю.

Подолання таких обмежень пов'язане з використанням новітніх технологій, заснованих на електродейонізації - комбінованому методі, що

поєднує електродіаліз та йонний обмін, впровадження якого у промислове виробництво почалося в 1990 році.

Слід відзначити, що в цій області досягнуто деяких успіхів щодо видалення з розчинів йонів лужних металів, а також хлорид-, сульфат-йонів тощо. Однак питання щодо застосування методу електродейонізації для видалення з розчинів катіонів важких металів, на наш погляд, висвітлені недостатньо.

Таким чином, цю роботу присвячено розгляду механізму й основних закономірностей електродейонізаційних процесів, спрямованих на вилучення з розчинів важких металів.

## 2. Електродіаліз

Електродіаліз - це процес спрямованого переносу йонів під дією градієнта електричного потенціалу крізь мембранну систему, що складається з мембран, розміщених у розчині. Якщо між парою електродів розмістити катіоно- й аніонообмінні мембрани і пропускати крізь камеру знесолення розчин, що містить бінарний електроліт Kt-An, де позначення Kt і An відповідають катіону й аніону відповідно, то з камери знесолення, обмеженої з боку анода аніонообмінною, а з боку катода - катіонообмінною мембраною, йони Kt і An будуть мігрувати в еквівалентних кількостях із розчину, що знесолюється, в електродні відділення - камери концентрування.

Проблеми теорії та практики електродіалізу висвітлено в деяких монографіях, а також у багатьох статтях, опублікованих у періодичних виданнях [3-8].

Застосування електродіалізу найбільш доцільне у разі вмісту солей у воді 1-Ю г/дм<sup>3</sup>; однак відомі дослідження з електродіалізного опріснення води із загальним вмістом 35 г/дм<sup>2</sup>. Електродіаліз може бути використаний також для видалення з морської та солоної води надлишків бору, фтору та інших шкідливих компонентів [1].

## 3. Інтенсифікація масопереносу під час електродіалізу

Розглянемо докладніше процес переносу катіонів Kt у електродіалізній системі. Потік йонів крізь катіонообмінну мембрану зумовлений міграцією в об'ємі розчину і дифузійною міграцією біля поверхні мембрани з боку камери знесолення [3]:

$$N_{Kt,m} = N_{Kt,p}^{мігр} + N_{Kt,p}^{диф}, \quad (1)$$

де  $N_{Kt,p}^{мігр}$  і  $N_{Kt,p}^{диф}$  - міграційна й дифузійна складові

поток, індекси «м» і «р» відповідають мембрані та розчину. Рівняння матеріального балансу (1) можна представити у вигляді:

$$\frac{i_{Kt,m}}{z_{Kt}F} = \frac{i_{Kt,p}}{z_{Kt}F} + k_{Kt} (C_{Kt,p} - C_{Kt,p}^0) \quad (2)$$

Тут  $\zeta$  - щільність струму,  $t_{Kt,m}$ ,  $t_{Kt,p}$  - числа переносу йонів крізь мембрану і розчин відповідно,  $z_{Kt}$  - заряд йонів,  $F$  - константа Фарадея,  $C_{Kt,p}$  і  $C_{Kt,p}^0$  - концентрація йонів в об'ємі й у приповерхневому до мембрани прошарку розчину з боку камери знесолення відповідно,  $k_{Kt}$  - коефіцієнт масопереносу катіонів  $Kt$ , що визначається як  $D_{Kt}/\delta$ , де  $D_{Kt}$  - коефіцієнт дифузії катіонів у розчині,  $\delta$  - ширина прошарку розчину біля поверхні мембрани.

Дифузійний і міграційний потоки зв'язані між собою співвідношенням [9]:

$$N_{Kt,p}^{диф} = \frac{z_{Kt}}{z_{An}} N_{Kt,p}^{мігр} \quad (3)$$

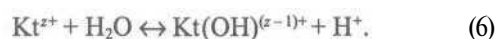
З рівняння (2) можна зробити висновок, що інтенсивності переносу йонів крізь мембрану сприяє збільшення щільності струму. У той же час щільність струму і обмежена граничним значенням  $i_{гр,Kt}$ , що відповідає значенню  $C_{Kt,p}^0 = 0$ . Якщо надлишок стороннього електроліту незначний, то величина щільності граничного струму залежить як від дифузії, так і від міграції [9, 10]:

$$i_{гр,Kt} = z_{Kt} \left( 1 + \frac{|z_{Kt}|}{|z_{An}|} \right) F k_{Kt} C_{Kt,p} \quad (4)$$

За наявності у розчині більш ніж 10-кратного надлишку стороннього електроліту (у мольному співвідношенні) рівняння (4) набуває більш простого вигляду [10]:

$$i_{гр,Kt} = z_{Kt} F k_{Kt} C_{Kt,p} \quad (5)$$

Величина граничного струму може бути визначена експериментально методом вольт-амперометрії, що базується на вимірюванні мембранного потенціалу за умови лінійної розгортки струму [11]. Вимірювання проводиться з використанням п'ятиелектродної схеми. Слід підкреслити, що за наявності в розчині стороннього електроліту за час розрахунків експериментальних вольт-амперних кривих необхідно враховувати також вплив на перенос інших йонів [3]. Так, під час електродіалізу розчинів, що містять йони перехідних металів, величина  $i_{гр,Kt}$  зростає внаслідок переносу йонів  $H^+$ , що утворюються в результаті гідролізу [12]



Для того щоб виключити вплив переносу сторонніх йонів на  $i_{гр,Kt}$ , необхідне проведення контрольних експериментів [3].

Якщо відомий коефіцієнт масопереносу катіонів  $Kt$ , значення  $i_{гр,Kt}$  може бути отримане теоретично з рівнянь (4) або (5). Величину  $k_{Kt}$  розраховують за допомогою критеріальних рівнянь або із співвідношення  $D_{Kt}/\delta$ , при цьому  $\delta$  визначається за допомогою спеціальних оптичних методів [3].

Дифузійні обмеження істотно знижують продуктивність електродіалізних апаратів. Для підвищення ефективності електродіалізу суттєвим є пошук шляхів, що приводять до інтенсифікації масопереносу (рис. 1). Один із таких способів - це збільшення температури, що, в свою чергу, приводить до зростання  $D_{Kt}$  і, відповідно,  $k_{Kt}$ .



Рис. 1. Фактори, що сприяють інтенсифікації масопереносу під час проведення процесу електродіалізу

Втім з огляду на те, що температурний діапазон процесу знаходиться в межах 15-50 °С, можна очікувати підвищення  $i_{гр,Kt}$  лише в 1,5-2 рази [13]. Крім того, інтенсифікації масопереносу сприяє проведення процесу в імпульсному режимі (що приводить до підвищення  $C_{Kt,p}^0$ ) [14]. Однак у зв'язку з недостатнім вивченням нестационарні процеси не знайшли широкого практичного застосування. Деякі додаткові можливості відкриває проведення процесів у режимі надграничного струму, виникнення якого може

бути викликане, наприклад, завдяки транспорту крізь мембрану продуктів дисоціації води. Серед різних гіпотез щодо причини цього явища слід зазначити ефект Віна другого типу [6]. Крім того, вважають, що надграничний струм пов'язаний із розщепленням води безпосередньо на поверхні мембрани, що в свою чергу залежить від природи функціональних груп [15, 16], каталітична активність яких зростає в такій послідовності:  $-N^+(CH_3)_3 < -SO_3H^- < -PO_3H^- < =NH_2 < -NH_2 < \equiv N < -PO_3^{2-}$  [17].

Однак у деяких роботах, зокрема в [13], надграничний струм розглядається в рамках традиційної моделі, що базується на дисоціації води в об'ємі розчину.

Інтенсифікація масопереносу в режимі надграничного струму зумовлена виникненням додаткових конвекційних потоків на поверхні мембран через їх локальний джоулевий розігрів [4, 19]. Виникненню додаткових конвекційних потоків також сприяє ефект екзальтації, який викликає прискорення переносу йонів солей завдяки зміні градієнта потенціалу [20]. Це, у свою чергу, зумовлено появою поблизу границі «мембрана - розчин» продуктів дисоціації води.

Слід відзначити, що робота в режимі надграничного струму в деяких випадках призводить до утворення нерозчинних сполук на поверхні мембран [4, 7] і незворотного погіршення механічних і фізичних властивостей останніх через їх спікання [3, 4].

Інтенсифікації масопереносу сприяє збільшення числа пар камер в електродіалізованому апараті, а також використання профільованих мембран замість гладких. Однак це неминуче пов'язано зі зростанням омичного опору електродіалізатора. Крім того, збільшення числа пар камер приводить до зменшення міжмембранних відстаней і, як наслідок, до зростання гідравлічного опору, а також до погіршення рівномірності розподілу рідини між камерами всередині апарата. За даними [13], оптимальна відстань між мембранами має бути 0,4-0,5 см, а згідно з [3] - 0,6-1,5 см.

Збільшення /гр може бути досягнуте також за рахунок введення в розчин невеликої кількості колоїдних часток, наприклад емульсії епоксидної смоли або суспензії монтморилоніту [4], а також органічних добавок - фенолу і гліцину [21]. Причиною цього є збільшення електропровідності примембранного прошарку внаслідок концентрації в ньому колоїдних частинок, які мають власний дифузійний шар. У зв'язку з тим, що цей метод може бути реалізований тільки у

випадку невимушеної конвекції, він не знайшов практичного застосування.

#### 4. Процеси електродейонізації

Відомо, що електродейонізація - комбінований метод, що поєднує електродіаліз та йонний обмін, дає змогу уникнути дифузійних обмежень і, як наслідок, досягти більш високого ступеня очищення розчинів.

Розглянемо найпростіший випадок - вилучення з розчину, що містить електроліт  $KtAn$ , катіонів (рис. 2). Якщо в камері знесолення між катіоно- й аніонообмінними мембранами знаходиться катіоніт R-H, на першій стадії частина катіонів  $Kt$  буде обмінюватися на йони водню функціональних груп катіоніту:

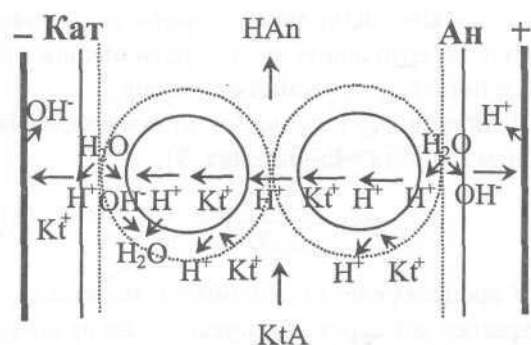


Рис. 2. Схема електродейонізаційного вилучення катіонів ( $Kt$ ) із розчину. Позначення «Кат» і «Ан» відповідають катіонообмінній та аніонообмінній мембранам відповідно

У цьому випадку, крім переносу присутніх у розчині йонів, крізь розчин спостерігається також транспорт катіонів  $Kt$  і йонів водню незаміщених функціональних груп у фазі катіоніту до катіонообмінної мембрани і перенесення їх крізь мембрану в катодну камеру, де відбувається концентрування. Вакансії, що звільнюються, заповнюються іонами водню, які генеруються на границі між аніонообмінною мембраною і частинками катіоніту внаслідок розкладання води. Якщо електропровідність розчину, що знесолюється, нижча за електропровідність йоніту і, отже, провідність здійснюється тільки за рахунок йоніту, розщеплення води на йони  $H^+$  і  $OH^-$  відбувається тільки в місцях контактів мембрани з частками йоніту [22]. Досліджено також процеси електродейонізації, які передбачають безпосередній контакт катіоніту з біполярною мембраною або з катодом [23].

Таким чином, у процесі електродейонізації потік  $N_{Kt,m}$  складається з потоків крізь шар йоніту,

$N_{Kt,i}$  та кризь розчин:

$$N_{Kt,m} = N_{Kt,i} + \frac{i_{Kt,p}}{z_{Kt}F} + k_{Kt} (C_{Kt,p} - C_{Kt,p}^0)$$

Тут індекс «i» відноситься до процесів, які мають місце в шарі йоніту.

Величина  $N_{Kt,i}$  описується рівнянням Нернста-Планка і включає дифузійну, міграційну і конвекційну складові [24, 25]:

$$N_{Kt,i} = D_{Kt,i} \text{grad} C_{Kt,i} + u_{Kt,i} C_{Kt,i} \text{grad} E_i + v_i C_{Kt,i}, \quad (9)$$

де  $C_{Kt,i}$ ,  $D_{Kt,i}$  і  $u_{Kt,i}$  - концентрація, коефіцієнт дифузії і рухливість йонів у фазі йоніту відповідно,  $\text{grad} E_i$  - омічний спад напруги в шарі йоніту,  $v_i$  - швидкість руху рідини у порах йоніту. Остання величина визначається з виразу:

$$v_i = -\frac{z_i F X_i}{\rho_i \epsilon_i} \text{grad} E_i. \quad (10)$$

Тут  $z_i$ ,  $X_i$  - відповідно заряд і концентрація функціональних груп йоніту,  $\rho_i$  - гідродинамічний опір у фазі йоніту,  $\epsilon_i$  - питомий об'єм пор.

Величини  $D_{Kt,i}$  і  $u_{Kt,i}$  пов'язані між собою рівнянням Нернста - Ейнштейна [9]:

$$u_{Kt,i} = \frac{D_{Kt,i} F}{z_{Kt} RT}. \quad (11)$$

У процесах електродейонізації вплив йоніту на граничний струм, як правило, не враховується [4, 10, 26, 27]. Таким чином, величина  $i_{Kt}$ , яка відповідає переносу Kt кризь мембрану, може бути знайдена з рівнянь (4) або (5). Коефіцієнт масопереносу розраховується з виразу, який можна отримати на основі критеріальних рівнянь для нерухомого шару часток [3]:

$$k_{Kt} = 1,52 v_p^{0,55} v_p^{-0,77} d_i^{-0,45} D_{Kt,p}^{0,77}. \quad (12)$$

Тут  $v_p$  - лінійна швидкість подачі і в'язкість розчину відповідно,  $d_i$  - ефективний діаметр часток йоніту. З іншого боку, коефіцієнт масопереносу може бути знайдений із співвідношення  $D_{Kt,i}/\delta$ . У цьому випадку ширина примембранного прошарку  $\delta$  розраховується за допомогою емпіричного рівняння [24]:

$$\delta = 0,05 d^{0,16} \left( \frac{v_p}{v_p} \right)^{-0,84}. \quad (13)$$

Слід відзначити, що в умовах природної конвекції ( $v_p = 0$ ) контакт мембрани з йонітом впливає на величину граничного струму [13]. При цьому контакт із гетерополярним йонітом зменшує експериментальні значення  $i_{p,Kt}$ , а з екіполярним - збільшує. У рамках електродифузійної моделі це явище можна пояснити екрануванням у першому випадку та збільшенням

площі ефективної поверхні мембрани - у другому [13, 28].

Для оцінки середньої локальної щільності струму розраховується ступінь збільшення площі катіоно- чи аніонообмінної поверхні як відношення площі поверхні масопереносу  $S_{M,i}$  до вихідної площі поверхні мембрани  $S$  [28]:

$$\frac{S_{M,i}}{S} = 1 + n f_i. \quad (14)$$

Тут  $f_i$  - об'ємна частка щільно упакованих зерен йоніту однакового радіуса, розташованих на мембрані в одне зерно.

Як впливає з рівняння (8), розміщення йоніту в міжмембранному просторі доцільне тільки в тому випадку, якщо потік кризь йоніт значно перевищує потік кризь розчин:

$$N_{K,i} \gg N_{K,p}^{\text{мір}} + N_{K,p}^{\text{диф}}. \quad (15)$$

Аналіз рівняння (9) дає змогу зробити висновки, що найважливішими передумовами виконання цього співвідношення є високі значення обмінної ємності йонітів, а також достатня рухливість йонів у їх фазі.

## 5. Визначення рухливості йонів у фазі йонітів

Рухливість йонів експериментально може бути визначена методами, в основі яких лежать дослідження кінетики іонного обміну [24, 29-31]. При цьому для порівняльної характеристики сорбентів використовують коефіцієнти самодифузії - дифузії, яка відбувається в умовах, що не призводять до зміни складу йоніту (ізотопний обмін). Кінетику сорбції досліджують методом тонкого шару або обмеженого об'єму. Експериментальні й теоретичні методи, які дають змогу розмежувати внутрішньо- і зовнішньодифузійну кінетику, наведено в [24, 29, 31].

Для аналізу експериментальних даних, зокрема, використовується такий підхід. Якщо внутрішньодифузійна кінетика є лімітуючою стадією, коефіцієнт самодифузії Kt в катіоніті може бути виражений як [30]:

$$D_{Kt,i} = \frac{(0,5\pi^{-1} - 0,083\beta - 0,5\pi^{-1}(1 - 0,33\pi\beta)^{0,5}) d_i^2}{t}, \quad (16)$$

де  $t$  - час,  $\beta$  - ступінь завершення процесу іонного обміну. Варто зазначити, що критерієм можливості використання рівняння (16) для визначення коефіцієнтів дифузії йонів у фазі йоніту є сталість величини  $D_{Kt,i}$  в інтервалі  $0 < \beta < 0,9$ . Рівняння (11) не підходить для застосування у випадку, якщо  $\beta > 0,9$ .

Іноді застосовується простіше рівняння:

$$D_{Kt,i} = 0,0075 \frac{d^2}{t_{0,5}}, \quad (17)$$

де  $t_{0,5}$  - час напівобміну.

Слід зазначити, що коефіцієнти самодифузії катіонів у йонітах, визначені кінетичним методом, зменшуються в разі зростання ступеня зшивання йонітів, з одного боку, а також збільшенні зарядів катіонів, з іншого (рис. 3) [32].

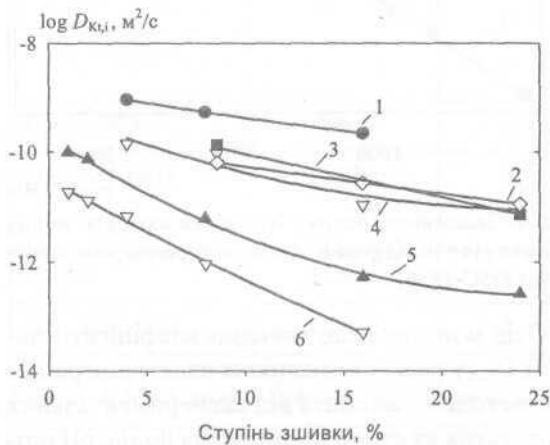


Рис. 3. Залежність коефіцієнта самодифузії катіонів  $H^+$  (1),  $Na^+$  (2),  $Cs^+$  (3),  $Ag^+$  (4),  $Zn^{2+}$  (5),  $La^{3+}$  (6) у фазі сильнокислотного катіоніту *Dowex 50* від ступеня зшивання. Величини  $D_{Kt,i}$  визначені кінетичним методом. Для побудови графіків використано дані [32]

Коефіцієнти взаємодифузії різних йонів (йонний обмін) визначаються таким же чином, як і коефіцієнти самодифузії. Однак за умови заміщення йонів водню на катіони величина  $Da_i$  змінюється в ході процесу і залежить від рухливості й концентрації йонів у йоніті [24]. Таким чином, коефіцієнт дифузії катіонів, отриманий згідно з рівняннями (16) або (17), є ефективною величиною.

Електрохімічні методи електропровідності та електроміграційний, на відміну від кінетичного, дають змогу визначити коефіцієнти дифузії, що відповідають тому чи іншому ступеню заміщення йоніту. На жаль, у випадку катіонів кольорових металів вимірювання електропровідності не дає точних результатів, оскільки йоніт, як правило, містить деяку кількість необмінно сорбованого електроліту, видалення якого промиванням ускладнюється гідролізом сорбованих сполук [24]. Більш надійні результати можна отримати за допомогою електроміграційного методу. Загальнодоступним є електроміграційний метод, в основу якого покладено дослідження електрогенерації катіонзаміщеної форми йоніту із за-

стосуванням іонообмінних мембран [33, 34]. Інший варіант цього методу, який передбачає використання радіоактивних ізотопів, запропонований авторами [35], не знайшов практичного застосування через складність апаратного оформлення.

Схема процесу електрогенерації аналогічна представленій на рис. 2, однак у цьому випадку крізь шар йоніту, що містить катіони  $Kt$ , пропускається не розчин електроліту, а дейонізована вода. При цьому визначається зміна кількості  $Kt$  в католіті. Як приклад на рис. 4 зображено залежність кількості  $Ni^{2+}$  у католіті,  $n_{Ni,кат}$  від часу електрогенерації макропористого катіоніту *Dowex MSC-1* [36]. Ця залежність може

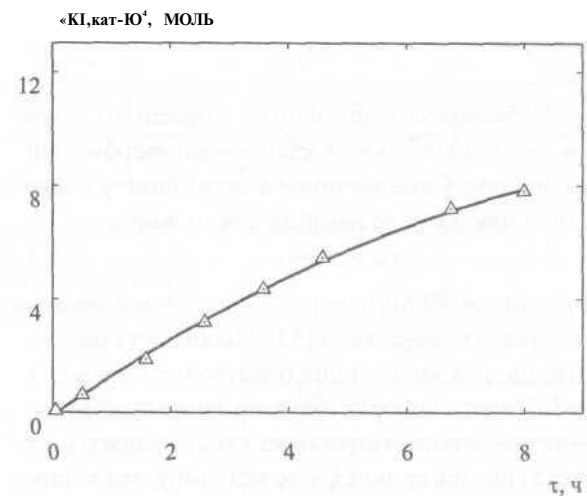


Рис. 4. Залежність кількості  $Ni^{2+}$  в католіті від часу електрогенерації йоніту *Dowex MSC-1* [36]. Напруга на комірці становила 30 В

бути представлена у вигляді сигмоїдальної функції типу:

$$n_{Ni,кат} = a_1 + \frac{a_2}{1 + \exp\left(\frac{\tau - a_3}{a_4}\right)}, \quad (18)$$

де  $a_1, a_2$  - емпіричні коефіцієнти. Потік  $Ni^{2+}$  крізь катіонообмінну мембрану може бути знайдений за допомогою рівняння:

$$N_{Ni,кат} = \frac{1}{S} \frac{dn_{Ni,кат}}{d\tau} = \frac{1}{S} \frac{a_2}{a_4} \left[ 1 + \exp\left(\frac{\tau - a_3}{a_4}\right) \right]^{-2} \exp\left(\frac{\tau - a_3}{a_4}\right), \quad (19)$$

де  $S$  - ефективна площа мембрани.

У початковий момент часу, що відповідає  $\tau = 0$ , градієнтом концентрації (перший член рівняння (9)), що виникає в шарі йоніту під дією зовнішнього електричного поля, можна знехту-

вати. Конвекційну складову (третій член рівняння (9)) також не беруть до уваги.

У загальному вигляді за умови нескінченно малої концентрації  $Kt$  в розчині та за умови  $\tau = 0$  справедливо:

$$N_{Kt,m} = u_{Kt,i} C_{Kt,i} \text{grad } E_i, \quad (20)$$

звідки можуть бути знайдені рухливість  $u$ , відповідно, коефіцієнт дифузії йонів  $Ni^{2+}$  в йоніті. Для найпростішого електродейонізаційного апарату, який складається з трьох камер (електродних та знесолення)  $\text{grad } E$ , визначається з урахуванням потенціалів електродів  $E_{к,од}$ ,  $E_{ан,од}$ , омичного спаду напруги в католіті, аноліті й мембранах, а також напруги на комірці,  $E$  [3]:

$$\text{grad } E_i = \frac{E - (E_{катод} + E_{анод} + I(R_{католіт} + R_{м,кат} + R_{м,ан} + R_{аноліт}))}{l} \quad (21)$$

Тут  $l$  - товщина шару йоніту, індекси «м, кат» і «м, ан» відповідають катіоно- й аніонообмінній мембранам. Спад напруги в шарі йоніту може бути також розрахований за формулою:

$$\text{grad } E_i = i \rho_i, \quad (22)$$

де  $\rho_i$  - питомий опір шару йоніту. Методика визначення  $\rho_i$  наводиться в [37]. Необхідно підкреслити, що для визначення початкового значення  $\text{grad } EI$  варто використовувати густину струму, що визначається екстраполяцією залежності  $i - \tau$  (рис. 5) на вісь ординат, а не величину, яка відповідає стартовому ефекту.

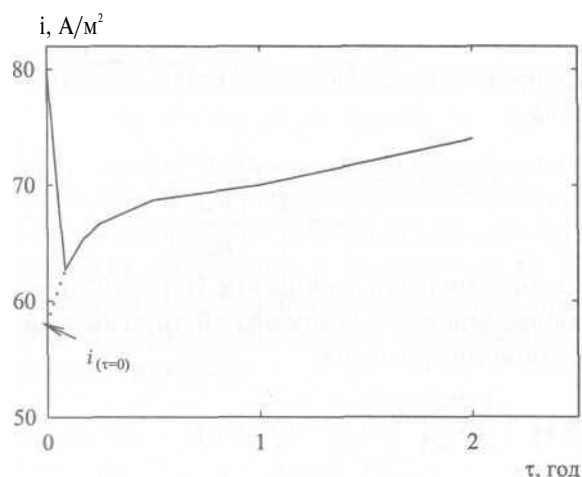


Рис. 5. Визначення початкової густини струму. Залежність  $i - \tau$  наведена для електрогенерації йоніту Dowex MSC-1 [36]. Напруга на комірці становила 30 В. Суцільна крива - експериментальні дані, точки - розраховані

Критерієм можливості використання рівняння (20) для визначення рухливості слугує лінійність залежності  $N_{Kt,m} - \text{grad } E_i$  (рис. 6) [35, 36].

Величина  $u_{Kt,i}$  може бути знайдена з тангенса кута нахилу прямої до осі абсцис.

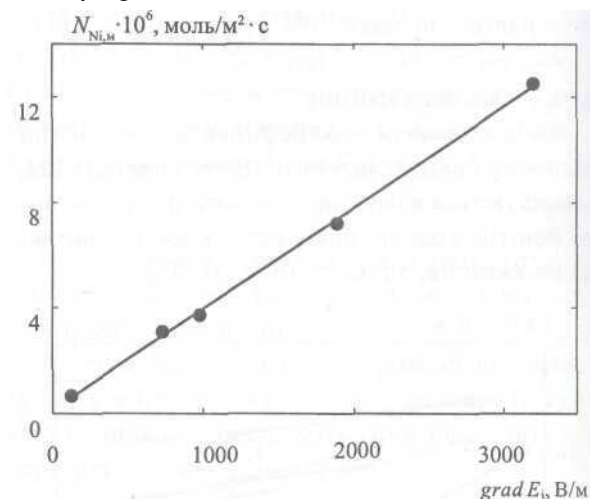


Рис. 6. Залежність потоку  $Ni$  крізь катіонообмінну мембрану ( $\tau = 0$ )  $v_{ijs}, \text{grad } E_i$  для електрогенерації йоніту Dowex MSC-1 [36]

Слід зазначити, що значення коефіцієнтів дифузії  $D_{Kt,i}$  у разі їх визначення електроміграційним методом, залежать від експериментальних умов, таких як ступінь заміщення йонів, рН розчину, який утворюється у камері, заповненій йонітом, а також швидкості потоку розчину крізь шар йоніту. Зокрема, встановлено, що  $D_{Kt,i}$  має тенденцію до зниження у разі збільшення ступеня заміщення йонів водню на катіони (рис. 7, табл. 1, 2) [34, 38]. Це, вірогідно, можна пояснити зменшенням об'єму йоніту  $i$ , відповідно, звуженням каналів, у яких рухаються йони.

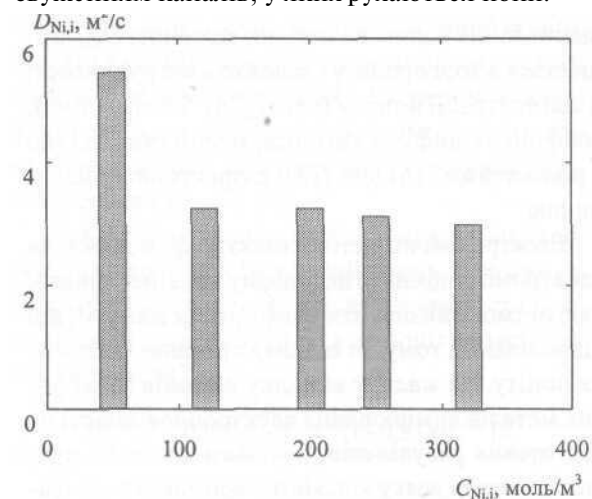


Рис. 7. Залежність коефіцієнта дифузії  $Ni^{2+}$  в йоніті Amberlyst 15XC-17, визначеного електроміграційним методом, від вихідного вмісту  $Ni^{2+}$  в об'ємі йоніту. Густина струму становила 250 А/м²

Показано, що коефіцієнти дифузії знижуються у разі зростання рН розчину у камері, заповненій йонітом, у зв'язку з утворенням на поверхні

Таблиця 1. Коефіцієнти дифузії  $Ni^{2+}$  в деяких йонітах, визначені електроміграційним методом

Йоніт	Структура	Ступінь зшивання, %	pH розчину в камері, заповненій йонітом	Початкова концентрація (вміст $Ni^{2+}$ в йоніті, моль/м <sup>3</sup> )	$D_{Ni^{2+}}$ м <sup>2</sup> /с	Література
<i>Amberlyst 15 XC-17</i>	Макропориста	20	≈ 2,1–3,5	670	≈ 9,1 · 10 <sup>-14</sup>	[34]
			–	320	≈ 3,0 · 10 <sup>-13</sup>	
<i>Dowex MSC-1</i>	Макропориста	8	2,3	370	1,3 · 10 <sup>-12</sup>	[39]
			2,5		1,2 · 10 <sup>-12</sup>	
			3,2		1,4 · 10 <sup>-13</sup>	
			3,5		6,8 · 10 <sup>-14</sup>	
<i>Dowex HCR-S</i>	Гелева	8	2,5	420	4,1 · 10 <sup>-12</sup>	[39]
<i>Purolite C100 E</i>	Гелева	8	2,3	390	1,4 · 10 <sup>-12</sup>	[39]
			2,5		1,5 · 10 <sup>-12</sup>	
<i>KY 2-8</i>	Гелева	8	2,3 – 2,5	390	2,7 · 10 <sup>-12</sup>	[39]
<i>Dowex 50 WX-2</i>	Гелева	2	4	602	1,1 · 10 <sup>-11</sup>	[35]

Таблиця 2. Коефіцієнти дифузії  $Cu^{2+}$  в деяких йонітах, визначені електроміграційним методом [38]

Йоніт	Мольна доля $Cu^{2+}$ в йоніті	pH розчину в камері, заповненій йонітом	$D_{Cu^{2+}}$ , м <sup>2</sup> /с
<i>Dowex HCR-S</i>	1	3 ± 0,3	1,7 · 10 <sup>-12</sup> –4,4 · 10 <sup>-12</sup>
	0,73		3,4 · 10 <sup>-12</sup>
	0,47		3,6 · 10 <sup>-12</sup>
<i>Dowex 50 WX-2</i>	0,98		2,6 · 10 <sup>-11</sup> –3,3 · 10 <sup>-11</sup>
	0,61		2,4 · 10 <sup>-11</sup> –2,7 · 10 <sup>-11</sup>
	0,36		1,5 · 10 <sup>-11</sup> –5,4 · 10 <sup>-11</sup>

катионообмінної мембрани осаду нерозчинних гідроксосполук [39]. Внаслідок осадоутворення концентрація катіонів у католіті зменшується і, відповідно, знижується величина  $NKt$ , яка використовується для розрахунків коефіцієнтів дифузії (рис. 8).

Крім того, виявилось, що коефіцієнти дифузії зростають зі збільшенням швидкості потоку розчину крізь шар йоніту, коли останній знаходиться у формі насипного шару [40]. У разі його псевдозрідження рухливість йонів у фазі йоніту значно зменшується.

Як видно з таблиць 1, 2 та рис. 3, коефіцієнти дифузії катіонів  $Cu^{2+}$  та  $Ni^{2+}$ , отриманих електроміграційним методом, є величинами того ж порядку, що й коефіцієнти самодифузії дво-валентних йонів у йонітах подібного складу.

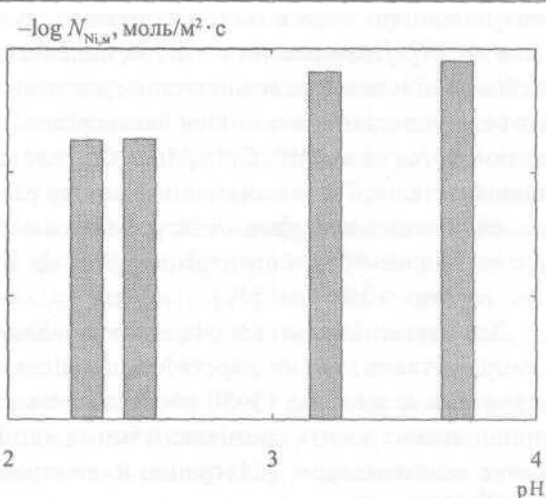


Рис. 8. Залежність потоку  $Ni^{2+}$  ( $\tau = 0$ ) від pH розчину в камері, заповненій йонітом. Напряга на комірку становила 10 В. Ця залежність побудована за даними [39] й відповідає електрорегенерації йоніту *Dowex MSC-1*



Для слабкокислотних йонітів у зв'язку з можливістю хімічної десорбції йонів має здійснюватися строгий контроль рН розчину, що знаходиться в контакті з йонітом. Так, під час електрорегенерації  $\text{Ni}^{2+}$ -замішеного гідроксофосфату цирконію рН розчину необхідно підтримувати  $\approx 4$  [41].

Виявилось, що для йоніту - гідроксофосфату цирконію з мольним співвідношенням  $\text{Zr} : \text{P} = 0,92 : 1$  коефіцієнти дифузії йонів  $\text{Ni}^{2+}$ , визначені електроміграційним ( $2,07 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ ) і кінетичними методами ( $1,75 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ ), знаходяться в достатній відповідності [41]. На відміну від йонів нікелю, для  $\text{Cu}^{2+}$  коефіцієнт дифузії  $D_{\text{Cu},i}$  значно менший і становить  $8,6 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$  [42]. Введення молібдофосфату амонію у фазу гідроксофосфату цирконію приводить до деякого збільшення коефіцієнта  $D_{\text{Cu},i}$ , який досягає  $1,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Коефіцієнти дифузії, визначені електроміграційним методом, можуть бути використані для математичного моделювання електродейонізаційних процесів [43], а також для знаходження оптимальних умов електродейонізації [39].

## 6. Вилучення катіонів важких металів із розчинів

Перші дослідження процесу електродейонізації були присвячені видаленню катіонів лужних металів і таких аніонів, як  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  із слабмінералізованих розчинів [22, 44-17]. Можливість вилучення катіонів багатовалентних металів практично не розглядалася, що пов'язано з їх низькою рухливістю у фазі йонітів, з одного боку, і схильністю до утворення осадів, з іншого. Осад може утворюватися не тільки на катіонообмінній мембрані, а й на поверхні йоніту [27,48], внаслідок дисоціації води в місцях контактів часток йоніту [27]. Незважаючи на це, метод електродейонізації може бути використаний для очищення води від слідових домішок багатовалентних катіонів, таких як  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  і деяких інших металів. Так, використання методу електродейонізації в поєднанні зі зворотним осмосом дає змогу знизити їх концентрацію у воді від  $10^{-2} \text{ г/м}^3$  до  $< 10^{-4} \text{ г/м}^3$  [49].

Для очищення води від осадоутворювальних домішок, таких як йони жорсткості, що містяться в значних кількостях ( $5-50 \text{ г/м}^3$ ), зокрема, запропоновано досить громіздкий метод, що поєднує седиментацію, фільтрацію й електродіаліз [50]. Осадження нерозчинних сполук відбувається в катодній камері, заповненій йонітом у формі псевдозрідженого шару. У цій камері осад диспергується і виноситься з потоком роз-

чину на механічний фільтр, де відокремлюється від рідкої фази. Фільтрат надходить в анодну камеру, де поряд з декарбонізацією і коригуванням рН відбувається перенесення катіонів лужних металів крізь мембрану в катодну камеру. У цьому випадку роль йоніту зводиться до турбулізації потоку й збільшення електропровідності в катодній камері.

Останнім часом проводяться інтенсивні дослідження, спрямовані на використання методу електродейонізації для очищення більш концентрованих розчинів, які містять « $5-60 \text{ г/м}^3$  катіонів багатовалентних металів:  $\text{Ni}^{2+}$  [26,27,39,43, 48, 51],  $\text{Cu}^{2+}$  [52],  $\text{Zn}^{2+}$  [53],  $\text{Pb}^{2+}$  [54].

Засоби, що дають змогу значно підвищити ефективність електродейонізаційного очищення розчинів від катіонів багатовалентних металів, представлені на рис. 9. Суттєвим є вибір відповідного йоніту. Так, для очищення розчинів, що містили йони лужних і лужноземельних металів, виявився ефективним сульфокислотний катіоніт типу *VP OC 1213 Lewatit (Bayer)* зі ступенем поперечної зшивки 8 % [23].



Рис. 9. Фактори, що сприяють підвищенню електродейонізаційного вилучення катіонів важких металів із розбавлених розчинів

Йоніти подібного складу були використані для очищення розчинів, що містили йони  $\text{Ni}^{2+}$  [27, 39, 52] і  $\text{Cu}^{2+}$  [52]. На жаль, за умови рН розчинів, близьких до нейтральних ( $= 4-5$ ), у камері, заповненій йонітом, відбувається інтенсивне утворення осаду [27, 52], якого можна уникнути за  $\text{pH} = 2,5$  [39]. Показано, що серед різних типів сильнокислотних йонітів зі ступенем поперечної зшивки 8 %, найбільш ефективним для виду-

чення йонів  $Ni^{2+}$  є гелевий йоніт *Dowex HCR-S* (*Dow Chemical*) (рис. 10) [39]. Використання інших йонітів, таких як *Dowex MSC-1* (*Dow Chemical*), *Purolite C100 E* (*Purolite International*), *KY 2-8*, недоцільне, оскільки в цьому випадку перенесення катіонів у шарі йоніту незначне порівняно з розчином. У цьому випадку потік йонів  $Ni^{2+}$  крізь катіонообмінну мембрану, а також ступінь очищення розчину  $J$  практично не відрізняються від величин, отриманих у разі заміни йонітів на інертні скляні частки.

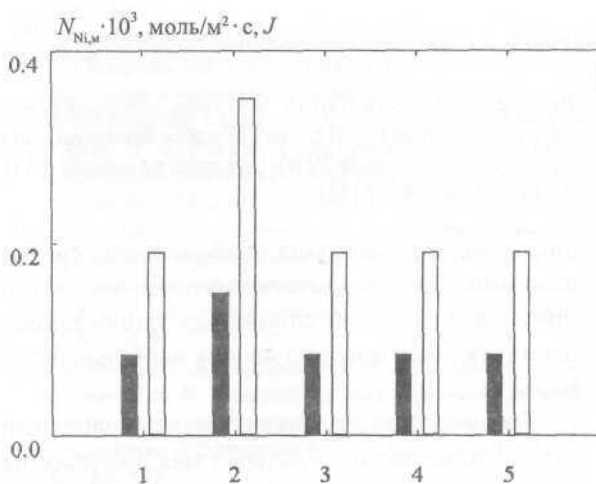


Рис. 10. Потік  $Ni^{2+}$  крізь катіонообмінну мембрану в стаціонарних умовах (заштриховані стовпчики) та ступінь очищення розчину, який містив  $59 \text{ г/м}^3 Ni^{2+}$  (незаштриховані стовпчики). Йоніти – *Dowex MSC-1* (1), *Dowex HCR-S* (2), *Purolite C100 E* (3), *KY 2-8* (4), а також скло (5). Напруга на комірці становила  $10 \text{ В}$ , швидкість потоку розчину –  $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ . Ефективна площа мембран становила  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ , товщина шару йоніту –  $1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ . Для побудови діаграми використано дані [39]

Ефективність гелевих йонітів зі ступенем поперечної зшивки 2% (*Dowex 50 WX-2*) порівняно з йонітами, які містять 8% зшивального агента, значно більша. При цьому ступінь очищення розчину, що містить  $59 \text{ г/м}^3$  йонів нікелю, досягає практично 100% (рис. 11) [51]. Крім того, в цьому випадку не спостерігається утворення осаду. Слід зазначити, що потік  $Ni^{2+}$  крізь катіонообмінну мембрану й ступінь очищення розчину залежать від рН. Величини  $N_{Ni,кат}$  і  $J$  зростають в інтервалі рН 1-2, що, на думку авторів [51], зумовлено неповною дисоціацією функціональних груп йоніту. Подальше збільшення рН призводить до деякого зменшення  $N_{Ni,кат}$ , у той же час ступінь очищення розчину не змінюється.

Використання слабкозшитих йонітів не позбавлене недоліків, таких як втрата об'єму під час переведення їх із водневої форми в катіон-заміщену. Щоб уникнути цього, катіоніт перед

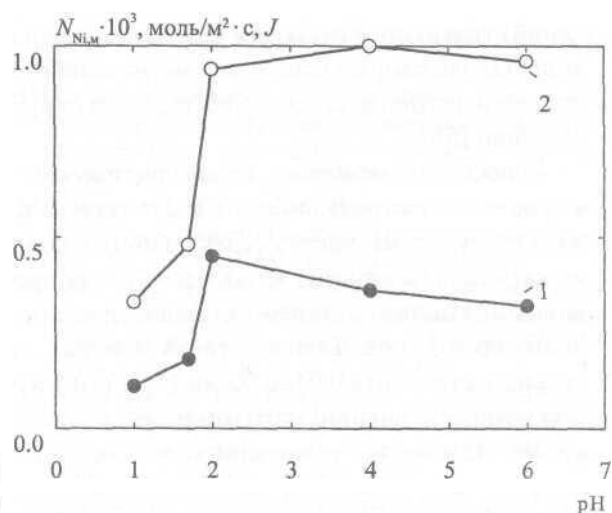


Рис. 11. Залежність потоку  $Ni^{2+}$  крізь катіонообмінну мембрану (1) та ступеня очищення розчину (2) від початкового рН розчину. Вихідний вміст  $Ni^{2+}$  у розчині становив  $59 \text{ г/м}^3$ , напруга на комірці –  $5 \text{ В}$ , швидкість потоку розчину –  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ . Ефективна площа мембран становила  $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ , товщина шару йоніту –  $1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ . Йоніт – *Dowex WX-2*. Використано дані роботи [51]

використанням переводять у катіон-заміщену форму [51]. Крім того, йоніти з низьким вмістом зшивального агента є хімічно нестійкими. Незначна кількість пероксиду водню та йонів заліза (II) у розчині викликає деструкцію йоніту [55]. В цих умовах автори [48] спостерігали утворення металевого нікелю безпосередньо на частинках йоніту, ізольованих від катоду, що, на наш погляд, може бути викликано продуктами деструкції йоніту, які поводять себе як відновники.

Як було зазначено вище, кислотність розчину, який підлягає очищенню, є одним з найважливіших факторів, від якого залежить ефективність електродейонізації. У зв'язку з цим проводиться попереднє корегування рН розчину, якщо катіоніт розміщений між двома катіонообмінними мембранами [51]. У разі використання гетерополярних мембран підкислення розчину може відбуватися безпосередньо в процесі електродейонізації внаслідок дифузії кислоти крізь аніонообмінну мембрану [34, 39]. В останньому випадку використовується аноліт – розчин кислоти (як правило,  $H_2SO_4$ ) досить високої концентрації (> 2 н.) [39]. Щоб уникнути утворення осадів малорозчинних сульфатів йонів жорсткості в католіті, замість сірчаної кислоти застосовується соляна [51]. Використання розчинів кислот зазначеної концентрації дає змогу мінімізувати омичні втрати в католіті й аноліті.

Зазвичай використовуються такі електродні матеріали, як платина або платинований (родо-

ваний) титан, що є стійкими в кислому середовищі. Однак слід зазначити, що за тривалої експлуатації платиновані електроди піддаються руйнуванню [56].

Йонообмінні мембрани, які використовуються в процесах електродейонізації, мають задовольняти науку, а саме: високу селективність відносно катіонів або аніонів, низьку осмотичну проникність, хімічну і механічну стійкість, достатню йонну провідність. Товщина таких мембран, як правило, становить 0,01-0,03 мм [3]. Крім того, такі мембрани повинні мати гомогенну структуру. На відміну від гомогенних, застосування гетерогенних мембран стримується їхньою поляризацією в області дограничного струму [11].

Важливим фактором, що забезпечує ефективність електродейонізаційного вилучення катіонів важких металів, є проведення процесу в режимі дограничного струму [26]. Перехід у позаграничний режим призводить до утворення осаду в місцях, де частинки йоніту не контактують із мембраною.

Питання про вплив швидкості потоку розчину на ефективність електродейонізаційного очищення у літературі майже не висвітлено. Проте в окремих випадках відзначається, що зростання швидкості потоку призводить до певного збільшення швидкості переносу катіонів до католіту (рис. 12) [51, 53]. Наприклад, авторами [51] повідомляється про розробку технології очищення розчинів, що містять  $\text{Ni}^{2+}$ , за досить високої швидкості потоку я 1,7 м/с. При цьому очищення здійснюється в циклічному режимі. Основні принципи вилучення  $\text{Ni}^{2+}$  у прямоточному режимі розглянуто в [26, 48].

### Висновки

Як свідчить аналіз літератури, що розглядалася, метод електродейонізації може бути вико-

1. Брик М. Т. Питна вода і мембранні технології (огляд) // Наук, записки НАУКМА.- 2000.- Т. 18. Хімічні науки.- С. 4-24.
2. Katz W, E. Deionization. EDI and Membranes: Practical Ways to Reduce Chemical Usage When Producing High Purity Water // Ultrapure Water.- 1999.- Т. 16, July-August.- P. 52-57.
3. Walsh F. A First Course in Electrochemical Engineering.- London, UK: Alresford Press, 1993.- 381 p.
4. Гребенюк В. Д. Электродиализ.- К.: Техника, 1976.- 160с.
5. Koruta J. Ions, Electrodes and membranes.- Chichester, UK: Wiley, 1991.- 150 p.
6. Безуглий В. Д., Алексеева Т. А. Электрохимия полимеров.- Харьков.: Основа, 1990.- 184 с.
7. Кульский Л. А., Гребенюк В. Д., Савлук О. С. Электрохимия в процессах очистки воды.- К.: Техника, 1987.- 220с.

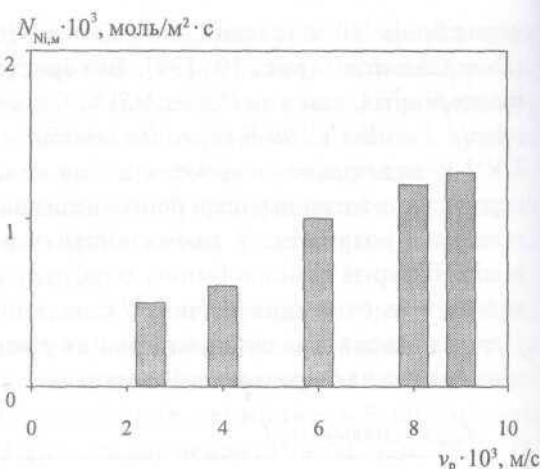


Рис. 12. Залежність потоку  $\text{Ni}^{2+}$  крізь катіонообмінну мембрану від швидкості потоку розчину. Вихідний вміст  $\text{Ni}^{2+}$  у розчині становив 59 г/м<sup>3</sup>, напруга на комірці – 5 В. Йоніт – Dowex WX-2 [48]

ристанни для очищення слабконцентрованих розчинів від йонів важких металів, таких, наприклад, як  $\text{Ni}^{2+}$ . Аналізуються умови проведення процесів із метою вибору найбільш оптимальних.

Водночас слід зазначити, що сильноокислотні катіоніти, які застосовуються у цих процесах, не є селективними відносно того чи іншого йону. У зв'язку з цим наявність у розчині інших йонів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) суттєво знижує ефективність електродейонізаційного процесу вилучення важких металів. На наш погляд, подальший розвиток методу електродейонізації залежить від розробки йонітів, селективних до того чи іншого йону.

Процеси електродейонізації за собівартістю на сьогодні уже можуть стати конкурентоспроможними в порівнянні з більш розробленими технологіями іонного обміну або електродіалізу [51, 57].

8. Шапошник В. А. Мембранная электрохимия // Соросовский образовательный журнал.- 1999.- № 2.- С. 71-77.
9. Фемтер К. Электрохимическая кинетика.- М.: Химия, 1967.- 856 с.
10. Koene L., Janssen L. J. Removal of nickel from industrial process liquids // Electrochim. Acta.- 2001.- V. 47.- N 5.- P. 695-703.
11. Балавадзе Э. М., Бобрешова О. В., Кулинцов П. И. Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионселективных мембран // Успехи химии.- 1988.- Т. 57.- № 6.- С. 1031-1041.
12. Taky M., Elmidaoui A., Pourcelly G., Gavach C. Influence of the nature of cations on water splitting at the interface of a cation exchange membrane during electro-dialysis // J. Chem. Phys.- 1996.- V. 93. N 4.- P. 366-401.

13. Певницкая М. В. Интенсификация массопереноса при электродиализе разбавленных растворов // Электрохимия.- 1992.- Т. 28.- № П.- С. 1708-1715.
14. Мицук Н. О., Вербич С. В., Брик М. Т. Влияние импульсного режима на процесс электродиализа // Наук. записки НАУКМА.- 2001.- Т. 19. Хімічні науки і технології.- С. 22-31.
15. Simons R. The origin and elimination of water splitting in ion exchange membranes during water demineralisation by electrodialysis // Desalination.- 1979.- V. 28, N 1.- P. 41-42.
16. Rubinshtein I., Warshawsky A., Schechtman L., Kedem O. Elimination of acid-base generation ("water-splitting") in electrodialysis // Desalination.- 1984.- V. 51, N 1.- P. 55-60.
17. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнуст Н. П. Влияние природы ионогенных групп на константу диссоциации воды в биполярных ионообменных мембранах // Электрохимия.- 1986.- Т. 22.- № 12.- С. 1676-1679.
18. Гнуст Н. П. Роль диссоциации воды в условиях запредельного режима процесса электродиализа // Электрохимия.- 1998.- Т. 34.- № П.- С. 1310-1315.
19. Шапошник В. А., Васильева В. И., Решетникова Е. В. Интерферометрическое исследование концентрационной поляризации ионообменных мембран при электродиализе // Электрохимия.- 2000.- Т. 36.- № 7.- С. 872-877.
20. Никоненко В. В., Письменская Н. Д., Юраш К. А., Заболоцкий В. И. Влияние состава ионообменного наполнителя на качество деионизованной воды при электродиализе // Электрохимия.- 2000.- Т. 36.- № 7.- С. 789-795.
21. Simons R. Electric Field Effects on Proton Transfer Between Ionizable Groups and Water in Ion Exchange Membranes // Electrochimica Acta.- 1984.- V. 29, N 2.- P. 151-158.
22. Glueckauf E. Electro-Deionisation through a Packed Bed // British Chemical Engineering.- 1959.- V. 4, N 12.- P. 646-651.
23. Neumeister H., Furst R., Flucht R., Nguyen V. D. High-Purity Water by Electrochemical Treatment // Ultrapure Water.- 1996.- V. 13, October.- P. 60-64.
24. Helfferich F. Ion Exchange.- New York, USA: Dover, 1995.- 836 p.
25. Гнуст Н. П., Гребенюк В. Д., Певницкая М. В. Электрохимия ионитов // Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1972.- 200 с.
26. 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. 2002.- 32, N 1.- P. 1-10.
27. Grebenyuk V. D., Linkov V. M., Linkov N. A., Smit J. J. Electroadsorption of Ni<sup>2+</sup> ions in an electrodialysis chamber containing granulated ion-exchange resin // J. Appl. Electrochem.- 1998.- V. 28, N 11.- P. 1189-1193.
28. Письменская Н. Д. Влияние pH на перенос ионов соли при электродиализе разбавленных растворов // Электрохимия.- 1996.- Т. 32.- № 2.- С. 277-285.
29. Boyd G. E., Adamson A. W., Mayers P. P. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. 2. Kinetics // J. Amer. Chem. Soc.- 1947.- V. 69, N 11.- P. 2836-2848.
30. Reichenberg D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange // J. Amer. Chem. Soc.- 1953.- V 75, N 3.- P. 589-597.
31. Сенявин М. М. Элементы ионного обмена и ионообменной хроматографии // Ионный обмен и его применение / Под ред. К. В. Чмутова.- М.: Изд. АН СССР, 1959.- С. 84-126.
32. Boyd G. E., Soldano B. A. Self-diffusion of cations in and through sulfonate polystyrene cation-exchange polymers // J. Amer. Chem. Soc.- 1953.- V. 75, N 10.- P. 6091-6099.
33. Spiegler K. S., Coryell C. D. Electromigration in cation-exchange resin. II Detailed Analysis of two-component systems // J. Phys. Chem.- 1953.- V. 56, N 1.- P. 106-113.
34. 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, N 5.- P. 523-530.
35. Spoor P. B., ter Veen W. R., Janssen L. J. J. Electrodeionization 2: The migration of nickel ions absorbed in a flexible ion-exchange resin // J. Appl. Electrochem.- 2001.- V. 31, N 10.- P. 1071-1077.
36. Дзязько Ю., Грабовська Л., Рождественська Л., Беляков В. Електрогенерація Ni (II) - заміщених іонітів // Вісник Львівського університету. Серія хімічна.- 2002.- Т. 42.- № 1.- С. 248-251.
37. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Беляков В. Н. Электроперенос в системе Ni (II)-H<sup>+</sup> в органической ионообменной матрице // Химия и технология воды.- 2003.- Т. 26.- № 6.- С. 514-523.
38. Mahmoud A., Muhr L., Vasiluk S., Aleinikoff A., Lapicque F. Investigation of transport phenomena in a hybrid ion exchange-electrodialysis system for the removal of copper ions // J. Appl. Electrochem.- 2003.- V. 33, N 8.- P. 875-884.
39. Dzyazko Y. 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.
40. Dzyazko Yu., Janssen L. J. J., Koene L. Removal of Ni<sup>2+</sup> Ions from Ion-exchanger Using Electrodialysis Method // Proc. of the 53th ISE Meeting.- Dusseldorf (Germany).- 15-20 September, 2002.- P. 244.
41. 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.
42. Maltseva T. V., Kotvitsky A. G., Vasiluk S. L., Belyakov V. N. Inorganic cation-exchangers for ion-exchange-assisted electrodialysis // In proc.: Role of Interfaces in environmental protection / ed. by S. Barany.- Amsterdam, the Netherlands: Kluwer, 2003.- P. 481-488.
43. Spoor P. B., Koene L., Janssen L. J. J. Electric potential and concentration gradient in a hybrid ion-exchange electrodialysis system // J. Appl. Electrochem.- 2002.- V. 32, N 4.- P. 369-377.
44. Гребенюк В. Д., Гнуст Н. П., Бармашенко И. В., Мазанко А. Ф. Электрохимическая регенерация ионообменных смол в условиях поперечной циркуляции равновесного раствора // Электрохимия.- 1970.- Т. 6.- № 1.- С. 139-142.
45. Шапошник В. А., Решетникова А. К., Золотарева Р. И., Дробышева И. В., Исаев Н. И. Деминерализация воды электродиализом с межмембранной засыпкой ионитами // Прикладная химия.- 1973.- Т. 46.- № 12.- С. 2659-2663.
46. Martinola F. New Aspects on the Regeneration of Ion Exchange Resins // Wasser und Abwasser Fordhung.- 1977.- V. 6, N 2.- P. 131-137.
47. Walters W. R., Weiser D. W., Marek J. L. Concentration of Radioactive Aqueous Waates-Electromigration through

- Ion-Exchange Membranes // *Ind. Eng. Chem.*- 1955.- V. 47, N 1- P. 61-67.
48. *Spoor P. B., Koene L., ter Veen W. R., Janssen L. J. J.* Continuous deionization of a dilute nickel solution // *Chem. Eng. J.*- 2001.- V. 85, N 2-3.- P. 127-135.
  49. *Donovan R. P., Morrison D. J.* Recycle Spent Rinse Waters with EDI // *Semiconductor International*.- 1999.- V. 22, N 8.- P. 161-166.
  50. *Заболоцкий В. И., Цаплин И. И., Никоненко В. В., Лебедев К. А.* Исследование процесса электрохимического умягчения природной воды в мембранном электролизере со взвешенным слоем ионита // *Электрохимия*.- 1999.- V. 35, N 5.- С. 630-640.
  51. *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/electrodialysis system // *Chem. Eng. J.*- 2002.- V. 89, N 1-3.- P. 193-202.
  52. *Grebenyuk V. D., Linkov N. A., Linkov V. M.* Removal of Ni and Cu ions from aqueous solutions by means of a hybrid electrosorption/electrodialysis process // *Water SA*.- 1998.- V. 24, N 2.- P. 123-127.
  53. *Grebenyuk V. D., Chebotareva R. D., Linkov N. A., Linkov V. M.* Electromembrane extraction of Zn from Na-containing solution using hybrid electrodialysis-ion exchange method // *Desalination*.- 1998.- V. 115, N 3.- P. 255-263.
  54. *Basta K., Aliane A., Lounis A., Sandeaux R., Sandeaux J., Gavach C.* Electroextraction of Pb<sup>2+</sup> ions from diluted solutions by a process combining ion-exchange textiles and membranes // *Desalination*.- 1998.- V. 120, N 3.- P. 175-184.
  55. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии.- М.-Мир, 1985.-Т. L-262 с.
  56. *Ottosen L. M., Hansen H. K., Hansen C. B.* Water splitting at ion-exchange membranes and potential differences in soil during electrodialytic soil remediation // *J. Appl. Electrochem.*- 2000.- V. 30, N 12.- P. 1199-1207.
  57. *Edmonds C., Salem E.* Demineralization An Economic Comparison between EDI and mixed-bed ion-exchange // *Ultrapure Water*.- 1998.- V. 15, November.- P. 43-49.

*Yu. Dzyazko, V. Atamanyuh*

## **ELECTRODIONIZATION METHOD AND ITS PERSPECTIVES FOR NATURAL AND WASTE WATERS PURIFICATION FROM HEAVY METALS IONS**

*The review is devoted to the analysis of main principles and possibility of use of electrodeionization (combined method connecting electrodialysis and ion exchange) for the heavy metal cation removal from solutions. The influence of factors, namely cation concentration, pH, type of membrane and ion-exchanger, flow rate, deposit formation and so on, on electrodeionization process was analyzed in order to chose the most optimal operation conditions.*