

03

Особенности редуцирования ионов тяжелых металлов из жидких электролитов

© В.И. Тригуб, С.В. Плохов

Нижегородский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 21 июня 2004 г.

В окончательной редакции 1 ноября 2004 г.

Теоретически и экспериментально показано, что высокая эффективность ионного обмена обусловлена диффузией ионов металлов сквозь приповерхностный слой δ ионитов при оптимальной скорости потока раствора U_0 , при которой молекулы воды, адсорбированные на поверхности пор приповерхностного слоя, обеспечивают время проникновения ионов $\sim 10^{-2}$ с. При этом эффективный коэффициент диффузии ионов металла принимает значение $4.5 \cdot 10^{-7}$ м²/с, что более чем на два порядка превышает коэффициент диффузии ионов металла в растворе.

Исследование механизма редуцирования ионов тяжелых металлов из электролитов является важнейшей проблемой современной науки, которая представляет интерес с точки зрения как очистки растворов от ионов тяжелых металлов, так и извлечения ценных веществ из растворов, в которых они содержатся в ионных формах. Для редуцирования ионов металлов используются ионообменные материалы (иониты). Механизмы редуцирования ионов металлов во многом пока еще не ясны и трудно поддаются теоретическому описанию. Точное объяснение многих экспериментальных зависимостей ионного обмена можно дать на основе анализа уравнения изотермы сорбции в условия смешанно-диффузионной кинетики. Однако решение задачи подобным образом требует разработки специальных математических методов. По этой причине для изучения ионообменных процессов чаще всего пользуются простыми физическими моделями. Процессы ионного обмена в жидких средах в значительной степени определяются гидродинамическими факторами. Кроме того, известно [1], что гетерогенные превращения в жидкостях, т.е. превращения на границе

раздела фаз или на поверхности, включают в себя три основные стадии: перенос реагирующих частиц к поверхности, на которой происходит реакция; гетерогенную реакцию; отвод прореагировавших частиц от места реакции. Мы будем рассматривать случай, когда гетерогенная реакция протекает в диффузионной области, поскольку большинство гетерогенных реакций, использующихся в различных технологиях, идет по диффузионной кинетике.

Одним из наиболее интересных приложений диффузионной кинетики является редуцирование ионов тяжелых металлов из промывочных растворов гальванических производств. Использование в таких процессах стандартных марок ионитов с заданными свойствами позволяет повышать эффективность ионного обмена в результате воздействия на внешнедиффузионную стадию. При этом необходимо учесть, что на внешнедиффузионную стадию оказывают основное влияние гидрокINETические факторы, прежде всего концентрация ионов металлов в растворах и скорость их пропускания через ионообменник. В этой связи представляет интерес оценка влияния гидрокINETических факторов на эффективность ионообменного извлечения ионов тяжелых металлов. Последнее является целью данной работы.

Как уже отмечалось выше, для редуцирования ионов тяжелых металлов из промывочных растворов гальванических производств используются иониты, представляющие собой мелкодисперсные среды с диаметром частиц (зерен ионита) $\sim 10^{-3}$ м.

Промывочные растворы пропускаются через иониты. В этом случае зерна ионита находятся во взвешенном состоянии. Очистка промывочного раствора осуществляется за счет поглощения ионов металла зернами ионита. Эффективность процесса очистки промывочного раствора зависит от обменной емкости ионита [2]. За обменную емкость ионита обычно принимается масса ионов металла, поглощенная 1 кг набухшего ионита. В физическом смысле обменная емкость является удельной динамической сорбцией. Кроме обменной емкости эффективность процесса очистки характеризуется еще и емкостью до „проскока“, представляющей собой массу ионов металла, поглощенную 1 кг набухшего ионита, до появления их на выходе из ионообменника. Поскольку обменная емкость является основным параметром работоспособности ионита, то в экспериментальных исследованиях обычно делают упор на исследование именно этого параметра [3]. Ясно, что определяющим фактором процесса очистки является скорость пропускания раствора

через ионит. Или, пользуясь принципом нерелятивистской относительности Галилея [4], мы можем говорить о скорости перемещения зерен ионита в растворе.

Иониты — вещества, способные к ионному обмену в растворе. Их подразделяют на высокодисперсные гетерогенные адсорбенты и высокомолекулярные иониты. Полимерные органические иониты часто обозначают термином „ионообменные смолы“ [5]. Иониты делятся на аниониты и катиониты. Основные закономерности ионного обмена не изменяются с ростом дисперсности и сохраняются как при размытии границы раздела фаз, так и при переходе к студням, когда о границе раздела в физическом понимании вообще не имеет смысла говорить.

В настоящей работе мы исследовали поведение в растворе анионитов марки АВ-17-8 в OH^- -форме для удаления $\text{Cr}(\text{VI})$ из кислых растворов, катионитов марки КУ-1 в H^+ -форме для удаления $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cr}(\text{III})$, а также катионита марки КУ-1 в Na^+ -форме для извлечения $\text{Ni}(\text{II})$. Зерна таких ионитов можно модельно представить шариками. Следовательно, проблема очистки в этом случае во многом сводится к решению задачи распределения скоростей для падающей сферической частицы в жидкости. Известно, что эта задача была успешно решена Стоксом [5]. При этом Стокс учитывал, что скорость жидкости, обтекающей сферическую частицу, падает с расстоянием от частицы и гидродинамический слой вблизи ее поверхности отсутствует. Однако несмотря на это, диффузионный пограничный слой вблизи поверхности имеет место [1]. Поэтому для корректного решения многих физических задач необходимо уравнение Стокса модифицировать путем введения пограничного слоя. В данной работе мы рассматриваем подобного типа задачу. Известно, что уравнением Стокса можно пользоваться вплоть до чисел Рейнольдса $\text{Re} \approx 0.5$ [1]. При числе Прандтля $\text{Pr} = 10^3$ число Пекле $\text{Pe} = \text{Re} \cdot \text{Pr} \gg 1$. В этом случае изменение концентрации будет происходить в тонком пограничном слое несмотря на то, что скорость течения жидкости изменяется плавно.

В потоке жидкости на каждое зерно ионита действует сила давления со стороны жидкости и сила вязкости Стокса. Эти силы обуславливают возникновение ускорения зерен. Как уже отмечалось выше, мы предполагаем, что зерно ионита имеет форму шарика радиусом r . Тогда для шарика плотностью ρ_1 и диаметром $a = 2r$, равномерно падающего в жидкости плотностью ρ_2 , со скоростью U можно записать модифициро-

ванное уравнение Стокса, учитывающее наличие пограничного слоя

$$\rho_1 g a = \rho_2 g \delta_0 + \frac{9}{2} \frac{U \delta_0 \mu}{r^2}, \quad (1)$$

где $\rho_1 g a$ — давление шарика на жидкость; $\rho_2 g \delta_0$ — давление жидкости на шарик; $\frac{9}{2} \frac{U \delta_0 \mu}{r^2}$ — энергетические затраты на трение; δ_0 — толщина пограничного слоя; g — ускорение свободного падения; μ — динамическая вязкость жидкости.

Известно, что толщина диффузионного слоя δ связана с δ_0 соотношением

$$\delta = \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \cdot \delta_0 = \frac{\delta_0}{\text{Pr}^{1/3}}, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость. Кроме того, для плотностей зерна ионита и раствора при частичном насыщении ионообменника справедливо следующее равенство:

$$\rho_1 \approx \rho_2.$$

Тогда учитывая, что $\delta \approx 0.1 \cdot \delta_0$, из (1) получим формулу для оценки радиуса зерна ионита:

$$r \approx \frac{\delta}{0.2 - XU\delta}, \quad (3)$$

где $X = \frac{6\pi\mu}{mg}$; m — масса зерна ионита.

Степень насыщения ионита можно оценить исходя из модели „шар с оболочкой“ [6] по формуле

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_g \tau \pi^2}{r^2}\right), \quad (4)$$

где D_g — эффективный коэффициент диффузии ионов металла в зерне ионита; τ — время насыщения ионита.

По определению, степень насыщения ионита F представляет собой отношение текущей обменной емкости Q к ее предельному значению Q_∞ (при $\tau \rightarrow \infty$). Подставляя уравнение (3) в (4), найдем математическое выражение, связывающее обменную емкость со скоростью движения раствора:

$$Q = Q_\infty - Q_\infty \cdot \frac{6}{\pi^2} \exp\left[-\frac{D_g \cdot \tau \cdot \pi^2 (0.2 - XU\delta)^2}{\delta^2}\right]. \quad (5)$$

Анализ полученного выражения показывает, что оно имеет экстремум в точке $U_0 = \frac{0.2}{X\delta}$.

Аналогичное выражение можно получить для связи между текущей обменной емкостью и концентрацией ионов металла в растворе C_m . Для этого необходимо воспользоваться уравнением для максимального диффузионного потока ионов металла j к поверхности зерна

$$j = -D_n \frac{C_m}{\delta},$$

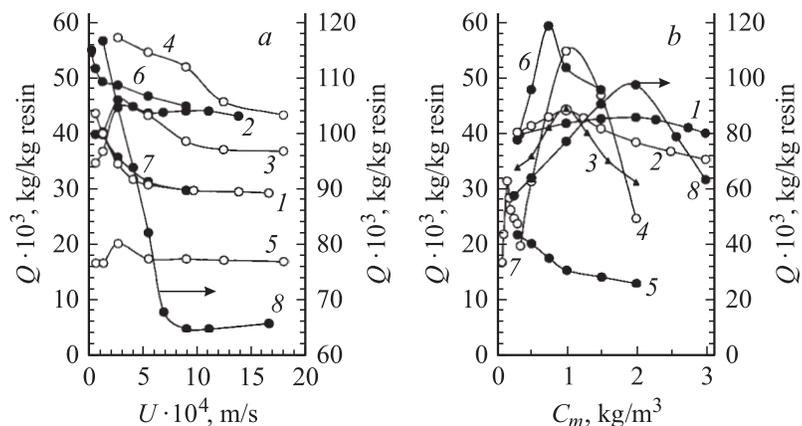
где D_n — коэффициент диффузии ионов металла в растворе.

Для проверки результатов расчета были выполнены следующие эксперименты. Обменную емкость определяли путем графического интегрирования зависимостей концентрации ионов металлов на выходе из ионита от объема пропущенного промывочного раствора. Зависимости снимали при различных начальных концентрациях ионов металлов в жидкой фазе и разных скоростях ее движения. Эксперименты проводили в стеклянных ионообменных колоннах с внутренним диаметром $1.6 \cdot 10^{-2}$ м и его отношением к высоте слоя ионита 1 : 9. Химический анализ растворов на содержание ионов меди, цинка, никеля и хрома проводили атомно-абсорбционным, спектрофотокolorиметрическим и фотокolorиметрическим методами с использованием спектрофотометров С-115 „Сатурн“, СФ-26 и фотокolorиметра КФК-3 по стандартным методикам [7,8].

Как показал эксперимент, с возрастанием скорости пропускания растворов через иониты обменная емкость во всех случаях имела общую тенденцию к снижению (см. рисунок, *a*), что, по-видимому, вызвано сокращением времени контакта фаз, т.е. промежутка времени, за который элементарный объем жидкости проходит через слой ионита. Однако в ряде случаев (см. рисунок, *a*, кривые 2, 3, 5) зависимости Q от U имели максимумы. Их появление можно объяснить тем, что эффективность ионного обмена обусловлена не надповерхностной, а приповерхностной диффузией. Действительно, из (5) следует

$$(\partial^2 Q / \partial z^2) = 12Q_\infty \frac{D_g \tau}{\delta^2},$$

где $z = 0.2 - XU\delta$, а производная берется в точке $z = 0$.



Зависимости Q от скорости потока растворов (а) и от начального содержания в них ионов металлов (b). Концентрации ионов металлов (а), kg/m^3 : 1 — 6 и 8 — 1.0; 7 — 0.15. Скорости потока растворов (b), m/s : 1, 2, 4, 7, 8 — 2.0; 3 — 1.0; 5, 6 — 0.5. Зависимости соответствуют растворам после: сернокислого (1) и кремнефторидного (2) меднения; сернокислого (3), хлористоаммонийного (4) и цинкатного (5) цинкования; никелирования (6) и хромирования (7, 8) при извлечении Cr (III) и Cr (VI) соответственно.

Если преобладает диффузионный процесс над поверхностью ионита, то $\delta^2 > 0$, т.е. зависимость $Q = f(U)$ должна принимать минимальное значение в точке U_0 , что не соответствует результатам эксперимента (см. рисунок, а). Максимальное значение эта зависимость примет только в случае $\delta^2 < 0$, когда преобладает диффузионный процесс в приповерхностной области ионита.

Оценим толщину приповерхностного слоя $\tilde{\delta}$ ионита, в котором идет диффузионный процесс по формуле

$$\tilde{\delta} = \frac{0.4}{9} \cdot \frac{g \cdot r^3}{\nu U_0}. \quad (6)$$

Подставляя в (6) значения параметров: $r \cong 10^{-3}$ м; $U_0 \cong (1/3600)$ м/с, $g \cong 10 \text{ м/с}^2$, $\nu \cong 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$ (ν — вязкость в приповерхностной области зерна ионита), получаем $\tilde{\delta} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ м.

Теперь оценим коэффициент диффузии ионов металла в приповерхностном слое зерна ионита с учетом полученной толщины приповерхностного диффузионного слоя:

$$D_0 \cong U_0 \tilde{\delta} \cong 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Сравнивая полученный коэффициент диффузии D_0 с коэффициентом диффузии иона металла в растворе $D_n = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [9], получим $D_0 \gg D_n$. Это неравенство объясняет причину появления максимумов на кривых $Q = f(U)$.

Аналогичным образом объясняется наличие максимумов на кривых $Q = f(C_m)$ (см. рисунок, *b*).

Движение ионов через поры тонкого приповерхностного слоя зерна ионита определяется структурой пор и сорбируемостью молекул воды на стенках пор. Заполнение поверхности пор молекулами воды определяется изотермой адсорбции. Наличие молекул воды на стенках пор существенно изменяет процесс диффузии ионов в порах. Ясно, что диффузия ионов в чистых порах и в порах, покрытых слоем адсорбированных молекул воды, имеет различные коэффициенты диффузии. Высокая проницаемость тонкого приповерхностного слоя зерна ионита, по нашему мнению, обусловлена разнообразием и сложной структурой пор, т. е. поры различаются не только по диаметрам, но и по конфигурациям: некоторые поры должны иметь меняющийся по их длине диаметр. Таким образом, некоторые участки пор могут представлять собой ионные каналы [10]. Известно, что время транспорта ионов в ионных каналах может достигать 10^{-8} с . В нашем случае суммарное время проникновения иона сквозь тонкий приповерхностный слой составляет 10^{-2} с . Это возможно в том случае, если D_0 является эффективным коэффициентом диффузии для приповерхностного слоя.

Список литературы

- [1] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Госиздат, Физ.-мат. литературы, 1959. 699 с.
- [2] Плохов С.В., Михаленко М.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2002. Т. 45. В. 5. С. 155–156.
- [3] Плохов С.В., Баринова Н.А. // Экология и промышленность России. 2001. № 9. С. 9–11.

- [4] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1973. 207 с.
- [5] Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика. Т. II. М.: Гостехиздат, 1948. 360 с.
- [6] Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 335 с.
- [7] ГОСТ 22001-87. Реактивы и особо чистые вещества. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Определение примесей химических элементов. М.: Изд. стандартов, 1987.
- [8] Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 356 с.
- [9] Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др. Справочник химика. Т. III. М.-Л.: Химия, 1964. 1005 с.
- [10] Основы физики воды / Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В.; отв. ред. Бродин М.С.; АН УССР. Институт теоретической физики. Киев: Наук. думка, 1991. 672 с.