

ДИФфуЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ ДИГИДРОФОСФАТА НАТРИЯ

© 2015 Е. А. Шуткина, Е. Е. Невакшенова, Н. Д. Письменская, С. А. Мареев, В. В. Никоненко

*Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, 350040 Краснодар, Россия
e-mail: mareev-semyon@bk.ru*

Поступила в редакцию 24.04.2015 г.

Аннотация. Получены концентрационные зависимости диффузионной проницаемости серийно выпускаемых анионообменных мембран МА-40, МА-41, FTAM-E, FTAM-EDI, AMX в растворах дигидрофосфата натрия, анионы которого вступают в реакции протонирования-депротонирования с водой, а также в растворах хлорида натрия, ионы которого в таких реакциях не участвуют. Показано, что аномальная форма концентрационных зависимостей диффузионной проницаемости в растворах амфолита в основном обусловлена обогащением гелевой фазы мембраны двухзарядными анионами ортофосфорной кислоты. Причиной является рост pH внутреннего раствора, вследствие доннановского исключения продуктов протолиза — протонов при разбавлении внешнего раствора. Обсуждаются и другие факторы, которые могут влиять на диффузионную проницаемость мембран в растворах NaH_2PO_4 .

Ключевые слова: анионообменные мембраны, диффузия, амфолиты, доннановское исключение.

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводность и диффузионная проницаемость являются основными транспортными характеристиками ионообменных мембран. В растворах сильных электролитов (HCl, LiCl, NaCl и др.), которые не вступают в реакции протонирования-депротонирования с водой, эти характеристики изучены достаточно подробно [1—6]. Известно, что и электропроводность, и диффузионная проницаемость ионообменных мембран растут с увеличением концентрации таких солей в растворе. Эти экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с существующими моделями, в частности с микрогетерогенной моделью [4], которая позволяет прогнозировать транспортные характеристики ионообменных мембран в растворах сильных электролитов, если известны их структура и обменная ёмкость. Для амфолитов (веществ, которые вступают в реакции протонирования-депротонирования с растворителем или друг с другом) такая теория пока не создана. Однако получен ряд экспериментальных доказательств того, что электропроводность гомогенных и гетерогенных мембран растёт с разбавлением растворов кислых солей многоосновных органических и неорганических кислот [7—9]. Одной из основ-

ных причин наблюдаемого явления называют трансформацию части однозарядных ионов амфолита в двухзарядные. Эти трансформации вызваны уменьшением (анионообменная мембрана) или увеличением (катионообменная мембрана) pH гелевой фазы мембраны по сравнению с внешним раствором вследствие доннановского исключения протонов или ионов гидроксила, являющихся продуктами реакций протонирования-депротонирования амфолитов. Степень обогащения гелевой фазы мембран двухзарядными ионами определяется соотношением констант реакций протолиза по первой и второй ступени. Выводы, сделанные в работах [7—9], базируются (1) на данных рамановской спектроскопии [10], согласно которым pH внутреннего раствора анионообменных мембран превышает pH внешнего равновесного раствора серной и фосфорной кислот; (2) на полученных в работах [8, 9] результатах увеличении значений электропроводности мембран при повышении доли многозарядных анионов во внешнем равновесном растворе; а также (3) на расчётах pH внутреннего раствора мембран [11, 12] и их электропроводности [9], сделанных для идеально гомогенной мембраны в предположении, что константы реакций протонирования-депротонирования амфолитов во внеш-

нем и внутреннем растворах имеют одинаковые значения.

Что касается диффузионной проницаемости мембран в растворах амфолитов, то до недавних пор основное внимание уделялось некоторым лекарственным препаратам [13] или аминокислотам [14—16], как правило, находящимся во внешнем растворе в цвиттер-ионных формах. Этот интерес был обусловлен разработкой диализных методов разделения таких веществ. Установлено [14—16], что попадая в мембрану, предварительно переведённую в H^+ форму (катионообменная мембрана) или OH^- форму (анионообменная мембрана) цвиттер-ионы аминокислот приобретают электрический заряд и переносятся в виде катионов (катионообменная мембрана) или анионов (анионообменная мембрана). В случае катионообменной мембраны, например, элементарный транспортный акт при таком ускоренном транспорте аминокислот (эффект «облегчённого» переноса) состоит в образовании и разрыве связи между цвиттер-ионами аминокислоты и протонами, связанными с фиксированными группами ионной связью. Процесс многократно повторяется, и цвиттер-ион по эстафетному механизму переходит от одного протона к другому. Показано [16], что зависимости диффузионной проницаемости катионообменной мембраны, предварительно переведённой в H^+ форму, от концентрации минеральной соли и аминокислоты (фенилаланина) имеют антибатный характер. Для сильного электролита установлен возрастающий характер диффузионной проницаемости мембраны с увеличением его концентрации в растворе, а для аминокислоты выявлено падение диффузионной проницаемости мембраны по мере роста концентрации амфолита. В работе [13] модель [11] применена для анализа влияния доннановского исключения протонов (ионов гидроксила), являющихся продуктами реакций протонирования-депротонирования лекарственных веществ (резорцина, 5-флюоресцила и витамина С) на диффузионные потоки амфолитов в мембране. Из сделанных расчётов следует, что рН внутреннего раствора мембран может в значительной мере отличаться от рН внешнего раствора, и этот фактор способствует ускорению транспорта амфолита вследствие частичного или полного перевода цвиттер-ионной или молекулярной формы в ионизированную форму амфолита.

В последнее время в связи с расширением приложений мембранных методов в область переработки фосфат-содержащих стоков и регенерации

жидких сред гальванических производств [17,18], а также переработки и кондиционирования пищевых продуктов (молока, соков, вин и др. [19]) возникла необходимость более детального изучения диффузионной проницаемости мембран в растворах кислых солей многоосновных органических и неорганических кислот. Однако нам известно весьма ограниченное количество работ, посвящённых этой проблеме [12,20]. В них (с учетом протекания реакций протолиза и эффекта доннановского исключения) описаны миграционный и диффузионный транспорт серной (H_2SO_4) и фосфорной (H_3PO_4) кислот в идеальной гомогенной мембране. Сравнение результатов расчётов по модели с экспериментальными данными по разделению этих кислот [12] или смеси серной кислоты и ее солей [20] позволило заключить, что внутри анионообменных мембран часть фосфорной (серной) кислоты трансформируется в однозарядные анионы. Некоторое несоответствие экспериментальной и расчетной величин диффузионной проницаемости мембран было объяснено способностью ионов $H_2PO_4^-$ и HSO_4^- образовывать ассоциаты с фиксированными группами слабоосновной мембраны, а также с молекулами кислоты и ионами металлов.

Данная работа направлена на изучение концентрационных зависимостей интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран, находящихся в контакте с растворами дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 . Анализ этих зависимостей позволит расширить представления о закономерностях транспорта амфолитов в гомогенных и гетерогенных мембранах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования являются серийно выпускаемые анионообменные мембраны (АОМ) различных производителей. Информация об их химическом составе и данные о некоторых равновесных характеристиках представлены в табл. 1 и табл. 2 соответственно.

Измерения диффузионной проницаемости исследуемых анионообменных мембран проводились в растворах хлорида натрия ($NaCl$), а также в растворах дигидрофосфата натрия (NaH_2PO_4), анион которого участвует в реакциях протолиза и в зависимости от рН раствора может трансформироваться в молекулярную форму или в форму многозарядных анионов (рис. 1) [24].

Таблица 1. Информация о химическом составе исследуемых мембран [21, 22, 23]

Мембрана	Фирма производитель	Фиксированные группы	Ионообменная матрица	Инертное связующее
Гетерогенные				
FTAM-EDI	Fumatech, Германия	$-N^+(CH_3)_3$	*ПС+ДВБ	Неизвестно
FTAM-E	Fumatech, Германия	$-N^+(CH_3)_3$	ПС+ДВБ	Неизвестно
МА-40	Щекиноазот, Россия	$=NH^+$, $-NH_2^+$, $\equiv N$	**ЭХГ	Полиэтилен
МА-41	Щекиноазот, Россия	$-N^+(CH_3)_3$, до 20 %: $=NH^+$, $-NH_2^+$, $\equiv N$	ПС+ДВБ	Полиэтилен
Гомогенные				
AMX-SB	Astom, Япония	$-N^+(CH_3)_3$	ПС+ДВБ	Поливинилхлорид

* ПС+ДВБ сополимер полистирола с дивинилбензолом

** ЭХГ эпихлоргидрин

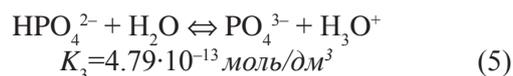
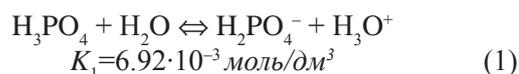
Таблица 2. Характеристики исследуемых мембран

Мембрана	*Обменная емкость, ммоль/см ³	** f_2	Толщина, мкм	
			0.1 моль/дм ³ NaCl	0.1 моль/дм ³ NaH ₂ PO ₄
Гетерогенные мембраны				
FTAM-EDI	1.24±0.03	0.15±0.1	561±5	634±5
FTAM-E	1.94±0.02	0.15±0.1	571±5	630±5
МА-40	3.50±0.03	0.18±0.1	545±5	562±5
МА-41	1.25±0.02	0.21±0.1	482±5	550±5
Гомогенная мембрана				
AMX-SB	1.33±0.02	0.11±0.1	139±3	170±3

*АОМ (ОН⁻-форма) в набухшем состоянии

** в растворах NaCl

Расчёты, представленные на рис. 1, проведены с учётом констант реакций протонирования-депротонирования (1—6), значения которых при 25 °С равны [25]:



Максимальные количества H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ достигаются при значениях pH раствора, равных соответственно 4.7 и 10.2. Другим значениям pH соответствуют бинарные смеси молекулярной формы и однозарядных анионов, одно- и двухза-

рядных или двух- и трёхзарядных анионов. Равенство концентраций ортофосфорной кислоты H_3PO_4 и иона дигидрофосфата H_2PO_4^- наблюдается при

значении $\text{pH} = 2.16$, ионов дигидрофосфата H_2PO_4^- и гидрофосфата HPO_4^{2-} при $\text{pH} = 7.21$, ионов гидрофосфата HPO_4^{2-} и фосфата PO_4^{3-} при $\text{pH} = 12.32$.

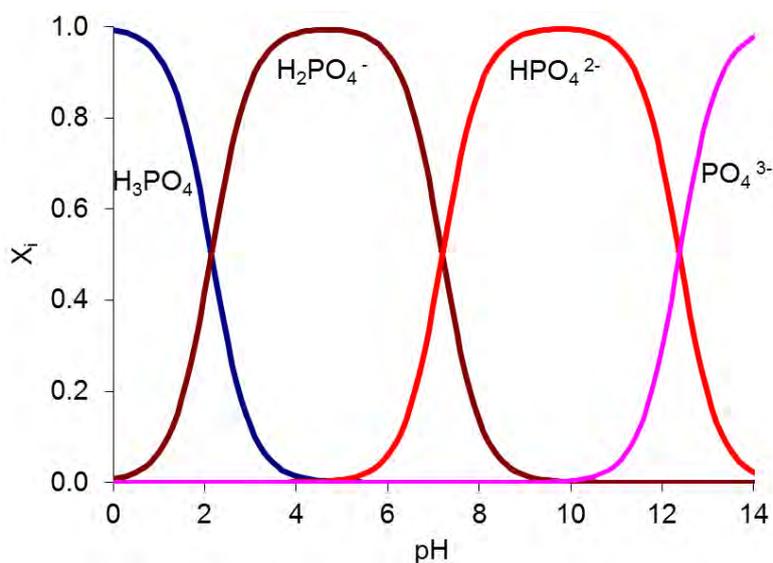


Рис. 1. Содержание в растворе H_3PO_4 и ионов H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} (в мольных долях X_i) в зависимости от pH раствора

Значения кристаллографических радиусов r_{cr} ионов хлора и анионов ортофосфорной кислоты достаточно близки. Однако фосфаты значительно сильнее структурируют воду, чем ионы Cl^- . Об этом

свидетельствуют высокие числа гидратации и большие значения стоковских радиусов r_{st} анионов ортофосфорной кислоты (табл. 3).

Таблица 3. Некоторые характеристики ионов в растворах

Ион	* r_{cr} , нм	Число гидратации (ЧГ)	$D_i \cdot 10^{-5}$, $\text{см}^2/\text{с}$	** r_{st} , нм
Na^+	0.097 [26]	5.2 [28]	1.334 [25]	0.18
Cl^-	0.181 [26]	2.3 [28]	2.032 [25]	0.12
H_2PO_4^-	0.238 [26] 0.22 [27]	7 [29] 9±1 [30]	0.958 [25]	0.26
HPO_4^{2-}	0.22 [27]	10±3 [27]	0.759 [25]	0.32
PO_4^{3-}	0.22 [27]	15±3 [27] 13±3 [30]	0.824 [25]	0.30

* r_{cr} — кристаллографический радиус;

** r_{st} — радиус гидратированного иона, вычисленный по значениям коэффициентов диффузии ионов (D_i) при бесконечном разбавлении с использованием формулы Стокса—Эйнштейна.

Методика исследования диффузионной проницаемости мембран

Измерение диффузионных характеристик мембран проводили в проточной ячейке со специальными устройствами ввода-вывода, которые обеспечивают ламинарный гидродинамический режим

прокачиваемого раствора [31]. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Ячейка (1) состоит из двух камер (3,4) разделенных исследуемой мембраной (2). С помощью гибких шлангов (10, 11, 12, 13) ячейка (1) подсоединяется к вспомогательным емкостям (5, 6).

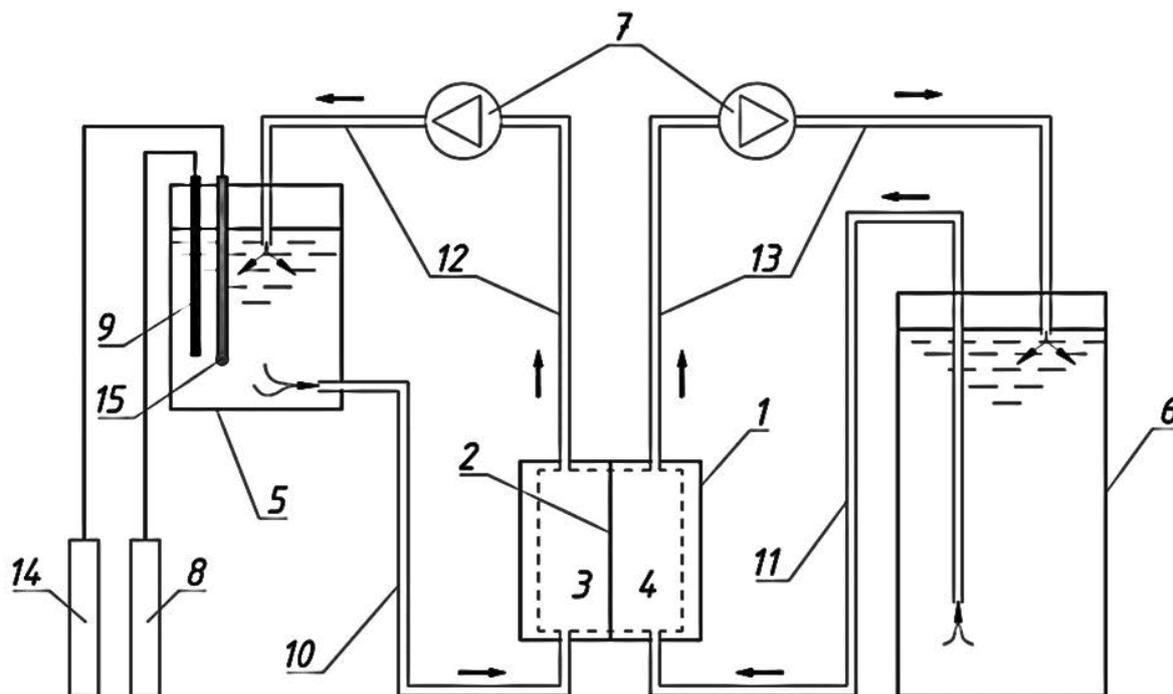


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для определения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости:

1 — двухкамерная ячейка, 2 — исследуемая мембрана, 3 и 4 — проточные камеры ячейки 1, 5 — емкость с дистиллированной водой, 6 — емкость с раствором электролита заданной концентрации, 7 — насосы, 8 — кондуктометр «Эксперт 001», 9 — кондуктометрическая ячейка, 10—13 — шланги, 14 — иономер «Эксперт 002», 15 — комбинированный электрод для рН-метрии и контроля температуры

Перед проведением экспериментов исследуемую мембрану (2) предварительно уравнивали в течение 24—48 часов с 0.1 моль/дм³ раствором исследуемого электролита и зажимали между камерами (3), (4) ячейки. Контур емкости (5) заполняли 0.1 дм³ дистиллированной воды с сопротивлением не менее 400 кОм см и погружали в емкость (5) кондуктометрическую ячейку (9), соединенную с кондуктометром (8), а также комбинированный электрод для рН метрии и контроля температуры (15), соединённый с рН-метром (14). Контур емкости (6), объём которой равен 5 дм³, заполняли раствором электролита. Раствор в этих контурах прокачивали многоканальным насосом Heidolph Pumpdrive 5001 (7) с одинаковой скоростью 0.8 см/с. При этой скорости прокачки раствора толщина диффузионного слоя составляет соответственно 223 мкм (NaCl) и 197 мкм (NaH₂PO₄). Величину δ рассчитывали по уравнению, полученному комбинацией приближенного уравнения Левека и уравнения Пирса [33]:

$$\delta = \frac{1}{1.47} \left(\frac{lhD}{\bar{V}} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

где $h = 0,63$ см — расстояние от мембраны до противоположной стенки проточной камеры; $l = 2,7$ см — длина канала, \bar{V} — средняя линейная скорость протока раствора, D — коэффициент диффузии электролита. Скорость протока раствора была выбрана таким образом, чтобы значение диффузионного слоя δ не влияло на величину измеряемого интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран P . Из оценок, сделанных в [32], следует, что такое влияние становится несущественным, если относительное диффузионное сопротивление мембраны $r_d = (Dd)/(P\delta)$ имеет значение больше 100 (d — это толщина мембраны). В случае раствора NaH₂PO₄, ($D = 1.11 \cdot 10^{-5}$ см²/с) это условие выполняется даже для самой тонкой из исследованных мембран АМХ-SB (табл. 2), если толщина диффузионного слоя составляет менее 300 мкм (оценки проведены для значения $P = 6 \cdot 10^{-8}$ см²/с, измеренного для 1 М раствора NaH₂PO₄). Правомерность таких оценок была подтверждена в отдельном эксперименте [34].

Электропроводность и рН раствора в контуре емкости (6) контролировали перед началом и после окончания каждого эксперимента. Электропровод-

ность, pH и температуру раствора в емкости (5) непрерывно регистрировали через заданные промежутки времени с помощью персонального компьютера. После достижения мембранной системой стационарного состояния, о котором судили по неизменности тангенса наклона кинетической зависимости электропроводности раствора в контуре емкости (5), жидкости в контурах емкостей (5) и (6) быстро сливали и заменяли на новые. Эксперименты проводили, двигаясь из области разбавленных в область более концентрированных растворов электролита в контуре емкости (6). Полученные данные использовали для расчёта концентраций каждого из компонентов электролита в емкостях (5) и (6). В случае NaCl для расчётов применяли второе приближение теории Дебая—Гюккеля и закон Кольрауша [35]. В случае NaH_2PO_4 эту систему уравнений дополняли уравнениями химических равновесий реакций (1)—(6). Значения концентраций всех форм находили путем решения системы уравнений (1)—(6) совместно с уравнением, описывающим зависимость удельной электропроводности κ от концентрации:

$$\kappa = \frac{F^2}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 D_i c_i, \quad (8)$$

где z_i , c_i — заряд и концентрация i -го компонента электролита. В качестве известных параметров использовали экспериментальные значения pH и κ . Сначала по найденному из pH значению концентрации H^+ ионов определяли соотношение мольных долей H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Затем, варьируя суммарную молярную концентрацию всех форм, добивались совпадения рассчитанного и измеренного значений электропроводности раствора. Из парциальных кинетических зависимостей приращения концентрации H_3PO_4 , H_2PO_4^- в емкости (5) после достижения мембранной системой стационарного состояния находили значение $\frac{dc_i}{dt}$

(рис. 3) и по уравнению:

$$J_i = \frac{V}{S} \frac{dc_i}{dt} \quad (9)$$

определяли потоки (J_i) каждого компонента раствора H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} через исследуемую мембрану с площадью поверхности S для каждой новой суммарной концентрации фосфатов в емкости (5) объемом V .

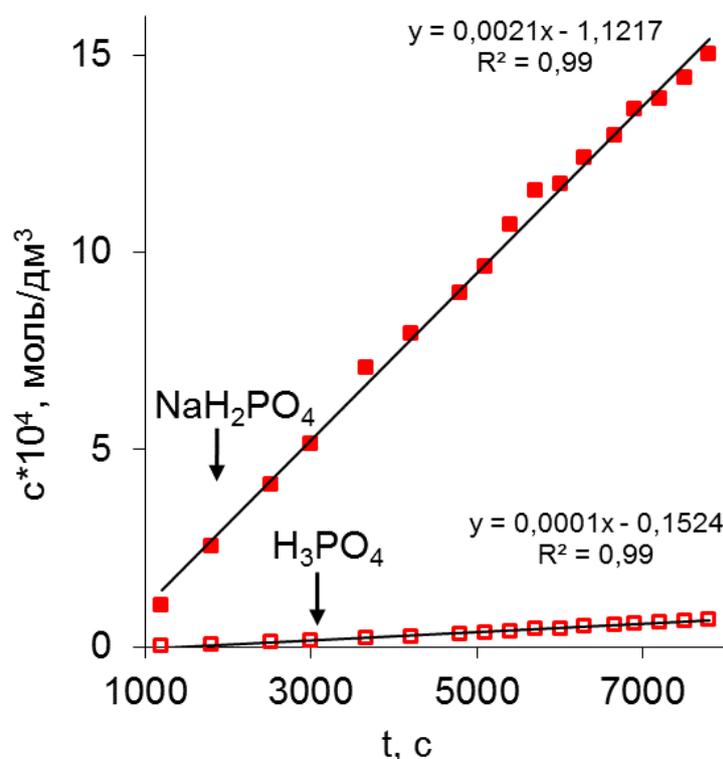


Рис. 3. Кинетические зависимости концентраций NaH_2PO_4 и H_3PO_4 в емкости (5) при их постоянных концентрациях в емкости (6), равных 0.99 моль/дм³ NaH_2PO_4 и 0.01 моль/дм³ H_3PO_4 (pH=4.2) при диффузии через мембрану FTAM-EDI

Величину интегрального коэффициента диффузионной проницаемости P_i [32] находили из выражения:

$$P_i = \frac{c_i d}{J_i}, \quad (10)$$

где d — толщина мембраны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4, 5 представлены концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости АОМ в растворах NaCl и NaH_2PO_4 .

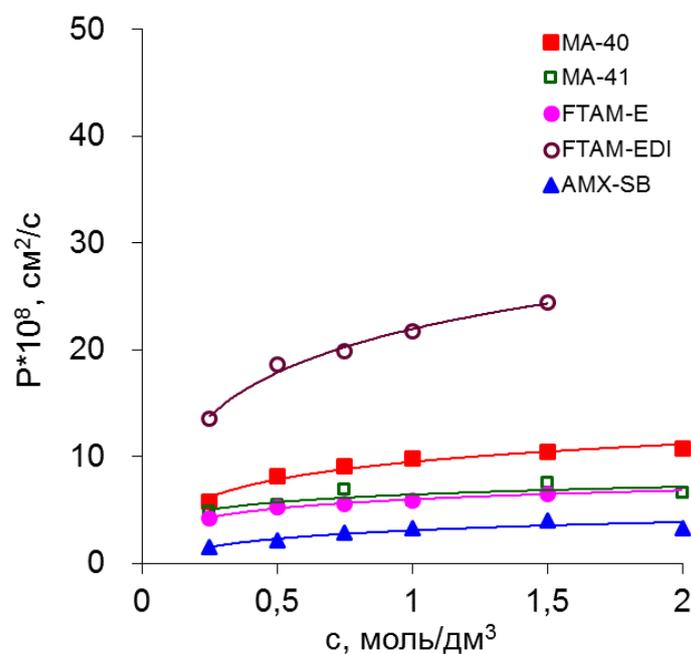


Рис. 4. Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости АОМ в растворах NaCl

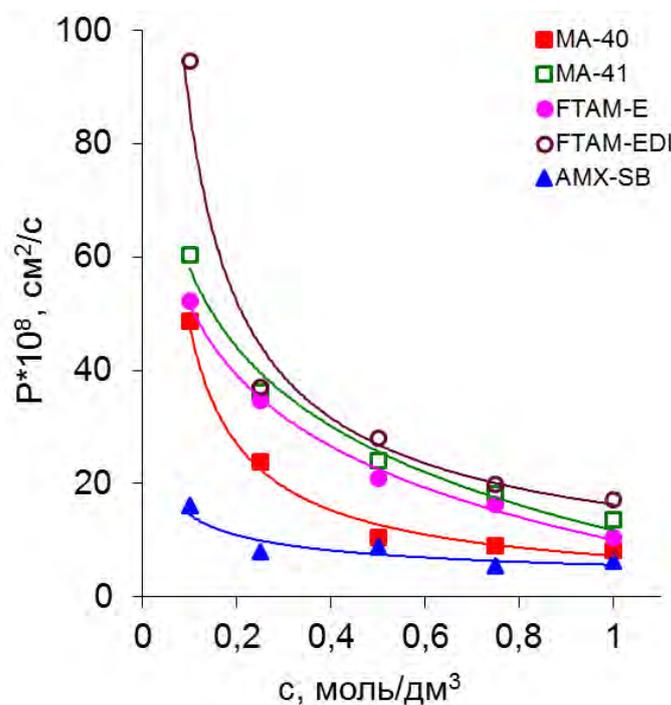


Рис. 5. Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран в растворе дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4

Полученные в растворах NaCl зависимости (рис. 4) хорошо согласуются с литературными данными [4—6] и подтверждают известные факты: диффузионная проницаемость мембран растёт с увеличением концентрации электролита и становится выше при переходе от гомогенной (AMX-SB) к гетерогенным анионообменным мембранам (МА-40, МА-41, FTAM-E, FTAM-EDI). Причинами этого роста являются ослабление в более концентрированных растворах доннановского исключения ко-ионов из гелевой фазы мембраны и увеличение доли мезо- и макропор в гетерогенных мембранах по сравнению с гомогенными. При близких структурных параметрах гетерогенных мембран (FTAM-E, FTAM-EDI) более высокая диффузионная проницаемость характерна для мембраны FTAM-EDI, которая имеет меньшую обменную емкость (табл. 2). Последнее является причиной меньшего доннановского исключения ко-ионов из мембраны [36].

При высоких концентрациях NaH_2PO_4 (около 1 моль/дм³) значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости АОМ (рис. 5) сравнимы с регистрируемыми в растворах NaCl (рис. 4). Однако вид концентрационных зависимостей в растворах дигидрофосфата натрия (рис. 5) кардинально отличается от аналогичных зависимостей в растворах NaCl (рис. 4): разбавление раствора ведет к увеличению диффузионной проницаемости мембран. Этот эффект может быть обусловлен несколькими причинами.

В первую очередь наблюдаемый эффект обусловлен доннановским исключением из гелевой фазы мембраны протонов, которые образуются в результате взаимодействия ионов H_2PO_4^- с водой. Косвенным подтверждением такого исключения является форма кинетических зависимостей изменения рН и рассчитанных по ним значений мольных долей фосфорной кислоты в тракте 5 (рис. 6). В начале эксперимента значения рН падают достаточно быстро, а затем скорость изменения величин рН замедляется. Заметим, что в исследуемом диапазоне концентраций 0.1—1.0 моль/дм³ значения рН растворов NaH_2PO_4 в тракте емкости (6) составляют 4.5 ± 0.2 . Даже при минимальном значении рН=4.3 доля молекулярной формы ортофосфорной кислоты в них не превышает 0.17 %. Поэтому интенсивная диффузия молекулярной формы ортофосфорной кислоты из тракта 6 в тракт 5 в первые минуты эксперимента представляется маловероятной. Немонотонное подкисление раствора, наблюдаемое в тракте емкости (5), по-

видимому, связано с формированием нового концентрационного профиля внутри мембраны после того, как одна из сторон первоначально уравновешенного с 0.1 моль/дм³ раствором NaH_2PO_4 образца начинает контактировать с дистиллированной водой. «Разбавление» граничащего с мембраной раствора ведет к усилению эффекта доннановского исключения ко-ионов (протонов) из мембраны [36]. Анализ полученных кинетических зависимостей рН раствора в контуре емкости (5) показывает, что процесс формирования новых концентрационных профилей занимает не менее 20 (гомогенные мембраны) — 40 минут (гетерогенные мембраны, рис. 6).

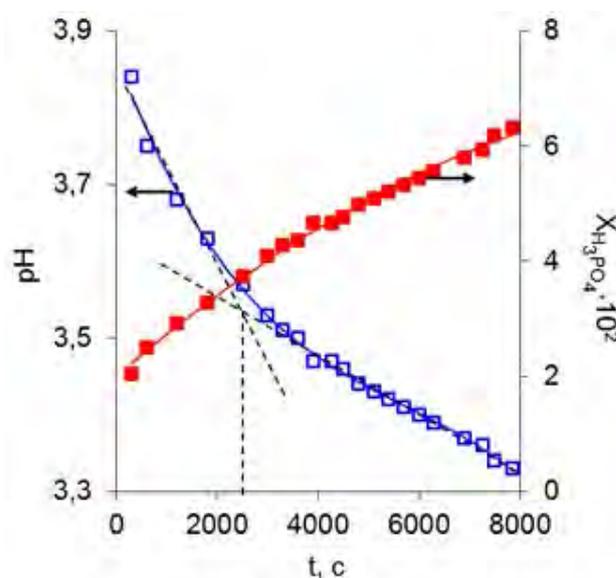


Рис. 6. Кинетические зависимости изменения рН и мольной доли H_3PO_4 в растворе контура емкости (5) для мембраны МА-40

В результате доннановского исключения протонов из мембраны рН ее внутреннего раствора оказывается выше, чем рН внешнего раствора, и часть однозарядных анионов ортофосфорной кислоты может трансформироваться в двухзарядные анионы по реакции (3). Соответственно, доля двухзарядных противоионов внутри мембраны растёт. Рост диффузионной проницаемости при разбавлении раствора обусловлен тем, что с увеличением доли двухзарядных ионов электростатические силы, способствующие притяжению ионов противоположного знака, растут, а значит, увеличивается и концентрация ко-ионов в гелевой фазе мембраны.

Чтобы оценить, как влияет увеличение доли двухзарядных ионов на диффузионную проницае-

мость мембран, проведем анализ, взяв за основу уравнение Доннана:

$$\frac{\bar{c}}{c} = K_D^{|z_2|} \left(\frac{c}{\bar{Q}} \right)^{|z_2/z_1|}, \quad (11)$$

где z_2 — это заряд ко-иона; z_1 — заряд противоионов, c — концентрация ко-ионов в гелевой фазе мембраны, \bar{Q} — обменная емкость гелевой фазы мембраны ($\bar{Q} = Q / (1 - f_2)$), K_D — константа Доннана. Используем уравнение (11) для оценки влияния заряда противоиона на количество ко-ионов в гелевой фазе мембраны. Будем считать, что $\frac{c}{\bar{Q}} = 0.01$

Для исследованных мембран с минимальной (FTAM-EDI) и максимальной (МА-40) обменной емкостью (табл. 2) это равенство выполняется при концентрации внешнего раствора, соответственно, 0.02 и 0.04 моль/дм³. Рассмотрим два случая. Случай I: $z_1 = -1$

$$z_1 = -1, z_2 = +1, \frac{\bar{c}^I}{c} = K_D \frac{c}{\bar{Q}} = 0.01K_D. \quad (12)$$

Случай II: $z_1 = -2$

$$z_1 = -2, z_2 = +1, \frac{\bar{c}^{II}}{c} = K_D \left(\frac{c}{\bar{Q}} \right)^{\frac{1}{2}} = (0.01)^{\frac{1}{2}} K_D = 0.1K_D. \quad (13)$$

Разделив уравнение (14) на уравнение (13), получим:

$$\frac{\bar{c}^{II}}{\bar{c}^I} = 10. \quad (14)$$

Из уравнения (14) следует, что замена всех однозарядных противоионов двухзарядными может увеличить количество ко-ионов в гелевой фазе мембраны на порядок.

Проанализируем, какое влияние окажут эти изменения на диффузионную проницаемость мембраны, используя выражение, вытекающее из уравнений Нернста—Планка для гомогенной мембраны [4]:

$$\bar{P}^i = z_2 \left(1 - \frac{z_2}{z_1} \right) \bar{t}_1 \frac{\bar{D}_2 \bar{c}_2}{c}, \quad (15)$$

где \bar{t}_1 — число переноса противоионов в мембране, \bar{D}_2 и c_2 — коэффициент диффузии и концентрация ко-ионов в гелевой фазе мембраны, соответственно, $i=I, II$.

В случае I при $z_1 = -1$ получим:

$$z_1 = -1, z_2 = +1, \bar{P}^I = 1 \left(1 - \frac{1}{-1} \right) \bar{t}_1 \frac{\bar{D}_2 \bar{c}_2}{c_2} = 2\bar{t}_1 \frac{\bar{D}_2 \bar{c}_2}{c_2} = 2\bar{t}_1 \bar{D}_2 0.01K_D. \quad (16)$$

В случае II при $z_1 = -2$ уравнение примет вид:

$$z_1 = -2, z_2 = +1, \bar{P}^{II} = 1 \left(1 - \frac{1}{-2} \right) \bar{t}_1 \frac{\bar{D}_2 \bar{c}_2}{c_2} = 1.5\bar{t}_1 \frac{\bar{D}_2 \bar{c}_2}{c_2} = 1.5\bar{t}_1 \bar{D}_2 0.1K_D. \quad (17)$$

Из уравнений (16) и (17) следует:

$$\frac{\bar{P}^{II}}{\bar{P}^I} = 7.5. \quad (18)$$

Таким образом, при замене однозарядного аниона двухзарядным необменная сорбция в гелевой фазе мембраны увеличивается в 10 раз, а диффузионная проницаемость в 7.5.

Другой причиной увеличения диффузионной проницаемости мембран в растворе NaH_2PO_4 может являться растяжение ионообменной полимерной матрицы и увеличение размера пор мембран при внедрении в них сильно гидратированных анионов ортофосфорной кислоты. О наличии этого эффекта в первую очередь свидетельствует тот факт, что диффузионная проницаемость большинства исследуемых мембран увеличивается по сравнению с растворами NaCl на 70 и более процентов даже в 1.0 моль/дм³ растворе. Значения чисел гидратации анионов ортофосфорной кислоты в несколько раз выше, чем у ионов хлора (табл. 3). При близких величинах кристаллографических радиусов стоксовский радиус исследуемых амфолитов в 2.2 раза (H_2PO_4^-) и 2.7 раз (HPO_4^{2-}) выше по сравнению с ионами Cl⁻. Известно, что способность фосфатов структурировать воду растёт с разбавлением раствора [30], и эти вещества активно используют, например, для увеличения объема мышечной ткани за счёт введения вместе с ними дополнительного количества воды. Косвенным свидетельством увеличения пор ионообменного материала является рост на 10—20 % толщины мембран, после их уравнивания с 0.1 моль/дм³ раствором NaH_2PO_4 по сравнению с их толщиной в растворах NaCl (табл. 2). Как и следовало ожидать, более всего (на 20 %) увеличивается толщина гомогенной мембраны. Менее всего (на 3 %) уменьшается толщина гетерогенной мембраны МА-40, полимерная матрица которой отличается от других исследованных мембран (табл. 1). Как показано в рабо-

тах [37, 38], при более долговременном взаимодействии мембран с сильно гидратированными веществами аналогичные эффекты могут приводить к двукратному и более росту толщины мембран и росту в 3 и более раз доли в них гелевой фазы f_2 .

Химическая природа фиксированных групп исследуемых мембран может также влиять на их диффузионную проницаемость [12, 20]. Четвертичные аммониевые основания не вступают в химические реакции протонирования-депротонирования и потому сохраняют свой положительный заряд в достаточно широком диапазоне pH. Если мембраны содержат слабоосновные вторичные и третичные амины, то их депротонирование (и потеря способности к переносу противоионов) возможно уже при $\text{pH} > 4$ [25]. Снижение электрического заряда стенок пор должно привести к ослаблению эффекта доннановского исключения ко-ионов [36]. Однако в кислых растворах дигидрофосфата натрия, pH которых составляет 4.5 ± 0.2 , этот фактор, по-видимому, не является доминирующим. Поэтому значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МА-40, фиксированными группами которой в основном являются вторичные и третичные амины, незначительно (на 16 %) снижаются по сравнению с раствором NaCl в достаточно концентрированных (0.1 моль/дм³) растворах (рис. 5) и немногим отличаются от характеристик других исследованных мембран с четвертичными аммониевыми группами в более разбавленных растворах.

Стерические эффекты, которые играют заметную роль в процессе диффузии через мембрану аминокислот [16] или молекулярной формы ортофосфорной кислоты [12, 20], по-видимому, не оказывают определяющего влияния на изменение формы концентрационных зависимостей диффузионной проницаемости мембран при переходе от растворов NaCl к NaH_2PO_4 . Исключение составляет лишь мембрана МА-40. Многозарядные анионы фосфорной кислоты могут взаимодействовать сразу с несколькими слабоосновными фиксированными группами этой мембраны (аналогично полярным группам многоосновных аминокислот [16]). Это взаимодействие равносильно дополнительной «сшивке» ионообменной матрицы и проявляется в более слабом росте толщины МА-40 по сравнению с другими мембранами при переходе от растворов NaCl к NaH_2PO_4 . Слабое воздействие на значения Р стерических эффектов, по-видимому, объясняется тем, что при транспорте заряженных форм диффузионная проницаемость мембран,

в основном, определяется переносом ко-ионов [32], которые являются одинаковыми для обоих исследованных электролитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение концентрационных зависимостей интегрального коэффициента диффузионной проницаемости серийно выпускаемых анионообменных мембран в растворах 0.1 М — 1.0 М дигидрофосфата и хлорида натрия демонстрирует существенные различия в форме полученных кривых. С разбавлением раствора NaCl диффузионная проницаемость мембран падает. Данное поведение хорошо описывается известной микрогетерогенной моделью и согласуется с литературными данными. С разбавлением раствора NaH_2PO_4 диффузионная проницаемость изученных мембран растет. Этот эффект обусловлен обогащением гелевой фазы мембраны двухзарядными противоионами вследствие сдвига pH, вызванного доннановским исключением ионов водорода при разбавлении раствора. С увеличением заряда противоиона электростатическая сила притяжения этих ионов к фиксированным ионам растет, что приводит к уменьшению толщины двойного электрического слоя и частичному экранированию фиксированных ионов. В результате эффект выталкивания ко-ионов из гелевой фазы мембраны ослабляется. Оценки на основе уравнения Доннана показывают, что полная замена в гелевой фазе однозарядных противоионов на двухзарядные может на порядок увеличить в ней количество ко-ионов и привести к значительному росту диффузионной проницаемости мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 14-08-31462 мол_a, 15-08-04522-a, 13-08-96508 p_юг_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Długołęcki P., Ogonowski P., Metz S.J., Saakes M., Nijmeijer K., Wessling M. // *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 349, p. 369—379.
2. Le X. T., Buess-Herman C. // *J. Chem. Phys. Letters*, 2007, vol. 434, pp. 49—55.
3. Urano K., Masaki Y., Kawabata M. // *Desalination*, 1986, vol. 58, № 3. p. 171—176.
4. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V. // *J. Membr. Sci.*, 1993, vol. 79, p. 181—198.
5. Гнусин Н. П., Березина Н. П., Шудренко А. А., Ивина О. П. // *Журн. физ. химии*, 1994, т. 68, № 3, с. 565—570.

6. Berezina N. P., Kononenko N. A., Dyomina O. A., Gnusin N. P. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, № 1—2, pp. 3—28.
7. Письменная Н. Д., Белова Е. И., Никоненко В., Ларше С. // *Электрохимия*, 2008, т. 44, № 11, с. 1285—1291.
8. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V. // *J. Membr. Sci.*, 2015, vol. 479, pp. 28—38.
9. Belashova E., Sistas P., Lacoura S., Pourcelly G. // *J. Membr. Sci.*, 2015, vol. 480, pp. 183—190.
10. Franck-Lacaze L., Sistas Ph., Huguet P. // *J. Membr. Sci.*, 2009, vol. 326, № 2, pp. 650—658.
11. Mafé S., Ramirez P., Pellicer J. // *J. Membr. Sci.*, 1998, vol. 138, pp. 269—277.
12. Koter S., Kultys M. // *Sep. Pur. Tech.*, 2010, vol. 73, pp. 219—229.
13. Ramírez P., Alcaraz A., Mafé S., Pellicer J. // *J. Membr. Sci.*, 1999, vol. 161, № 1—2, pp. 143—155.
14. Métayer M., Legras M., Grigorchouk O., Nikonenko V., Langevin D., Labbé M., Lebrun L., Shaposhnik V. // *Desalination*, 2002, vol. 147, pp. 375—380.
15. Васильева В. И., Шапошник В. А., Землянухина И. А., Григорчук О. В. // *Журн. физ. химии*, 2003, т. 77, № 6, с. 1129—1132.
16. Васильева В. И., Воробьева Е. А. // *Журн. физ. химии*, 2012, т. 86, № 11, с. 1852—1858.
17. Котов В. В., Ненахов Д. В., Стекольников К. Е. // *Электрохимия*, 2010, т. 46, № 1, с. 112—116.
18. Frenzel I., Holdik H., Stamatialis D. F., Pourcelly G., Wessling M. // *Sep. Pur. Tech.*, 2005, vol. 47, pp. 27—35.
19. Lasanta C., Gómez J. // *Trends Food Sci. Tech.*, 2012, vol. 28, pp. 52—59.
20. Koter S., Kultys M., Gilewicz-Lukasik B., Koter I. // *Desalination*, 2014, vol. 345, pp. 75—84.
21. Монополярные мембраны. Режим доступа: <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany> (дата обращения: 06.08.2015)
22. Comparison table for detailed specifications of Cation/Anion Exchange Membranes. Режим доступа: <http://www.astom-corp.jp/en/product> (дата обращения: 06.08.2015)
23. Anion exchange membranes — fumatech GmbH. Режим доступа: <http://www.fumatech.com/EN/Products/fumasep/Ion-exchange-membranes/10.html> (дата обращения: 06.08.2015).
24. Roques H. *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*. Paris, Technique et Documentation — Lavoisier, 1990, vol. 1, 2, 904 p.
25. Lide D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York, CRC Press, 1995, 2660 p.
26. Mancu, G. S. *Theoretical principles of inorganic chemistry*. New Delfi, Tata MSGraw-Hill Publishing Company LTD, 1980, 565 p.
27. Mason P. E., Cruickshank J.M., Neilson G. W., Buchanan P. // *Phys. Chem.*, 2003, vol. 5, pp. 4686—4690.
28. Koga Y., Kondo T., Miyazaki Y., Inaba A. // *J. Solution Chem.*, 2012, vol. 41, pp. 1388—1400.
29. Tang E., Tommaso D. D., Leeuw N. H. // *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 130, pp. 234—502.
30. Koga, Y. *Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach*. Elsevier, Amsterdam, 2007, 310 p.
31. Никоненко В. В., Ведерникова Е. Е., Письменная Н. Д. Патент РФ, № 2010121195/28, 2010.
32. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. *Перенос ионов в мембранах*. Москва, Наука, 1996, 392 с.
33. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G. // *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 285, pp. 247—258.
34. Vedernikova, E.V., Nikonenko, N., Pismenskaya, N. «*Ion transport in organic and inorganic membranes*», Proceedings of the International Conference, 7—12 June 2010, Krasnodar, 2010, pp. 204—205.
35. Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов*. Москва, Иностранная литература, 1963, 646 с.
36. Гельферих Ф. *Иониты. Основы ионного обмена*. Москва, Иностранная литература, 1962, 490 с.
37. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Chaa-banne L., Dammak L., Larchet C., Deabate S. V., Nevakshenova E., Nikonenko V., Grande V. // *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 436, pp. 68—78.
38. Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Pismenskaya N., Grande D. // *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 446, pp. 255—265.

DIFFUSION PERMEABILITY OF THE ANION-EXCHANGE MEMBRANES IN SODIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE SOLUTION

©2015 E. A. Shutkina, E. E. Nevakshenova, N. D. Pismenskaya, S. A. Mareev, V. V. Nikonenko

Kuban State University, 149 Stavropolskaya st., 350040 Krasnodar, Russia
e-mail: mareev-semyon@bk.ru

Received 24.04.2015

Abstract. The work is aimed at identification of the laws of ampholyte diffusion through anion exchange membranes. The diffusion permeability of commercially available anion-exchange membranes MA-40, MA-41, FTAM-E, FTAM-EDI and AMX was studied in solutions of sodium dihydrogen phosphate whose anions react with water in the protolysis reactions, as well as in solutions of sodium chloride whose ions do not participate in these reactions.

The decrease of NaCl solution concentration leads to a decline in the membrane diffusion permeability. This behavior is in a good agreement with the well-known microheterogeneous model. At the same time, dilution of NaH_2PO_4 solution leads to increasing membrane diffusion permeability. This effect is explained by the enrichment of the gel phase by doubly charged counterions, caused by increasing Donnan exclusion of protons from the membrane in diluted solution.

Expansion of the ion exchange material pores due to introducing strongly hydrated anions of phosphoric acid, reducing the ion exchange capacity of the membranes due to the deprotonation of weakly basic fixed groups, as well as steric effects influence are discussed among other factors affecting the diffusion permeability of the membranes in NaH_2PO_4 solution.

Keywords: anion-exchange membrane, diffusion, ampholytes, Donnan exclusion.

REFERENCES

1. Długolecki P., Ogonowski P., Metz S.J., Saakes M., Nijmeijer K., Wessling M. *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 349, pp. 369—379. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.069.
2. Le X. T., Buess-Herman C. *J. Chem. Phys. Letters*, 2007, vol. 434, pp. 49—55. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.11.056
3. Urano K., Masaki Y., Kawabata M. *Desalination*, 1986, vol. 58, no. 3. pp. 171—176. DOI: 10.1016/0011—9164(86)87001—1.
4. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V. *J. Memb. Sci.*, 1993, vol. 79, pp. 181—198. DOI: 10.1016/0376—7388(93)85115-D.
5. Gnusin N. P., Berezina N. P., Shudrenko A. A., Ivina O. P. *Zhurnal physicheskoi khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 1994, vol. 68, no. 3, pp. 565—570.
6. Berezina N. P., Kononenko N. A., Dyomina O. A., Gnusin N. P. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, no. 1—2, pp. 3—28. DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.002.
7. Pismenskaya N. D., Belova E. I., Nikonenko V. V., Larchet C. *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, no. 11, pp. 1381—1387. DOI: 10.1134/S1023193508110141.
8. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V. *J. Membr. Sci.*, vol. 479, pp. 28—38. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.01.015.
9. Belashova E., Sstat P., Lacoura S., Pourcelly G. *J. Membr. Sci.*, 2015, vol. 480, pp. 183—190. DOI: 10.1720/j.memsci.2015.01.125.
10. Franck-Lacaze L., Sstat Ph., Huguet P. *J. Membr. Sci.*, 2009, vol. 326, no. 2, pp. 650—658. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.10.054.
11. Mafé S., Ramirez P., Pellicer J. *J. Membr. Sci.*, 1998, vol. 138, pp. 269—277. DOI: 10.1016/S0376—7388(97)00227—5.
12. Koter S., Kultys M. *Sep. Pur. Tech.*, 2010, vol. 73, pp. 219—229. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.04.005.
13. Ramírez P., Alcaraz A., Mafé S., Pellicer J. *J. Membr. Sci.*, 1999, vol. 161, no. 1—2, pp. 143—155. DOI: 10.1016/S0376—7388(99)00101—5.
14. Métayer M., Legras M., Grigorochuk O., Nikonenko V., Langevin D., Labbé M., Lebrun L., Shaposhnik V. *Desalination*, 2002, vol. 147, pp. 375—380. DOI: 10.1016/S0011—9164(02)00612—4.
15. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V. A., Zemlyanuxina I. A., Grigorochuk O. V. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2003, vol. 77, no. 6, pp. 1017—1019.
16. Vasil'eva V.I., Vorob'jova E. A. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 86, no. 11, pp. 1726—1731. DOI: 10.1134/S0036024412110271.
17. Kotov V. V., Nenaxov D. V., Stekol'nikov K. E. *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 1. pp. 107—111. DOI: 10.1134/S1023193510010143.
18. Frenzel I., Holdik H., Stamatialis D. F., Pourcelly G., Wessling M. *Sep. Pur. Tech.*, 2005, vol. 47, pp. 27—35. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.06.002.
19. Lasanta C., Gómez J. *Trends Food Sci. Tech.*, 2012, vol. 28, pp. 52—59. DOI: 10.1016/j.tifs.2012.06.005.
20. Koter S., Kultys M., Gilewicz-Lukasik B., Koter I. *Desalination*, 2014, vol. 345, pp. 75—84. DOI: 10.1016/j.desai.2013.10.025.
21. *Monopolyarnye membrany*. Available at: <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany> (accessed 08 July 2015).
22. *Comparison table for detailed specifications of Cation/Anion Exchange Membranes*. Available at <http://www.astom-corp.jp/en/product> (accessed 08 July 2015).
23. *Anion exchange membranes — fumatech GmbH*. Available at: <http://www.fumatech.com/EN/Products/fumasep/Ion-exchange-membranes/10html> (accessed 08 July 2015).
24. Roques H. *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*. Paris, Technique et Documentation — Lavoisier, 1990, vol. 1—2, 904 p.
25. Lide D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York, CRC Press, 1995, 2660 p.
26. Mancu, G. S. *Theoretical principles of inorganic chemistry*. New Delfi, Tata MSGraw-Hill Publishing Company LTD, 1980, 565 p.

27. Mason P. E., Cruickshank J.M, Neilson G. W., Buchanan P. *Phys. Chem.*, 2003, vol. 5, pp. 4686—4690. DOI: 10.1039/b306344e.
28. Koga Y., Kondo T., Miyazaki Y., Inaba A. *J. Solution Chem.*, 2012, vol. 41, pp. 1388—1400. DOI: 10.1007/s10953—012—9880-x.
29. Tang E., Tommaso D. D., Leeuw N. H. *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 130, pp. 234—502. DOI: 10.1063/1.3143952.
30. Koga, Y. *Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach*. Elsevier, Amsterdam, 2007, 310 p.
31. Nikonenko V. V., Vedernikova E. E., Pis'menskaja N. D. Patent RF, no. 2010121195/28, 2010.
32. Zabolotskii V. I., Nikonenko V. V. *Perenos ionov v membranax* [Ion transfer membranes]. Moscow, Nauka Publ., 1996, 392 p.
33. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 285, pp. 247—258. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.11.017.
34. Vedernikova, E.V., Nikonenko, N., Pismenskaya, N., «Ion transport in organic and inorganic membranes», Proceedings of the International Conference, 7—12 June 2010, Krasnodar, 2010, pp. 204—205.
35. Robinson R., Stoks R. *Rastvory jelektrolitov* [Electrolyte solution]. Moscow, Inostrannaya literatura Publ., 1963, 646 p.
36. Gelferich F. Ionity. *Osnovy ionnogo obmena* [Basics ion exchange]. Moscow. Inostrannaya literatura Publ., 1962, 490 p.
37. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Chaabane L., Dammak L., Larchet C., Deabate S. V., Nevakshenova E., Nikonenko V., Grande V. *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 436, pp. 68—78. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.02.011.
38. Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Pismenskaya N., Grande D. *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 446, pp. 255—265. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.06.042.

Шуткина Евгения Андреевна — магистрант кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: +7(861) 2199573; e-mail: evgeniya.shutkina@gmail.com

Невакшенова Екатерина Евгеньевна — к. х. н., преподаватель кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: +7(861) 2199573; e-mail: nevakshenova-ekaterina@yandex.ru

Письменская Наталья Дмитриевна — д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: +7(861) 2199573; e-mail: n_pismen@mail.ru

Мареев Семен Александрович — к. х. н., преподаватель кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: +7(861) 2199573; e-mail: mareev-semyon@bk.ru

Никоненко Виктор Васильевич — д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: +7(861) 2199573; e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Shutkina Evgeniya A. — Master of Physical Chemistry Department, Kuban State University, Krasnodar; ph.: +7(861) 2199573, e-mail: evgeniya.shutkina@gmail.com

Nevakshenova Ekaterina E. — Cand. Sci. (Chem.), Lecturer of Physical Chemistry Department, Kuban State University, Krasnodar; ph.: +7 (861)2199573, e-mail: nevakshenova-ekaterina@yandex.ru

Pismenskaya Natalia D. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of Physical Chemistry Department, Kuban State University, Krasnodar; ph.: +7 (861)2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Mareev Semen A. — Cand. Sci. (Chem.), Lecturer of Physical Chemistry Department, Kuban State University, Krasnodar; ph.: +7 (861)2199573, e-mail: mareev-semyon@bk.ru

Nikonenko Viktor V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of Physical Chemistry Department, Kuban State University, Krasnodar; ph.: +7 (861)2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru