



УДК 621.359.7:541.183

Электромассоперенос сульфат- и хлор-ионов через мембрану МА-40 из пектинсодержащих растворов

Бодякина И.М., Котов В.В., Нетесова Г.А.

Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж

Поступила в редакцию 20.05.2013 г.

Аннотация

При электродиализе пектинсодержащих смесей серной и хлороводородной кислот или их натриевых солей установлено связанное с сорбцией пектина на мембране МА-40 перераспределение чисел переноса в пользу хлор-ионов относительно сульфат-ионов по сравнению с электродиализом растворов, не содержащих пектин. Выявлено максимальное снижение относительных чисел переноса сульфат-хлор в случае присутствия в растворе солевой формы пектина.

Ключевые слова: электродиализ, пектин, числа переноса, анионообменная мембрана

It has investigated by electro dialysis pectin contain solutions of sulphuric and hydrochloric acids or their natrium salts occurred redistribution transfer numbers in advantage of chlorine-ions relatively sulphate-ions has connected by sorption pectin of membrane MA-40. It has showed that maximum decrease the relative transfer numbers sulphate-chlorine ions took place in solution with saline form of pectin.

Keywords: electro dialysis, pectin, transfer numbers, anionexchange membrane

Введение

Известно, что при электродиализе растворов, содержащих полиэлектролиты, наблюдается значительное изменение свойств используемых мембран. Причиной этого является сорбционное взаимодействие материала мембраны с молекулами полиэлектролита, в результате чего снижаются электропроводность мембран, числа переноса в них противоионов, а также происходит перераспределение потоков разнозарядных ионов в пользу однозарядных [1-4].

Одним из природных полиэлектролитов является пектин, в основе строения молекул которого лежат цепи полигалактуроновой кислоты [5]. Молекулы пектина сорбируются на мембранах как по ионообменному механизму, так и по механизму полимолекулярной сорбции [6], что существенно изменяет структурные характеристики, а следовательно, физико-химические свойства мембран. Следует сказать, что в отличие от полиэлектролитов с сильнодиссоциированными функциональными группами, использованных в работах [1-3], слабодиссоциированные карбоксильные группы молекул пектина при электродиализе могут подвергаться дополнительной диссоциации, степень которой

существенно зависит от плотности тока [7]. Это должно оказать дополнительное влияние на массоперенос через мембраны разнозаряженных противоионов. В связи с вышесказанным представляет интерес выявление особенностей электромембранного разделения ионов в многокомпонентных системах, включающих пектин.

Целью работы было установление закономерностей массопереноса противоионов через анионообменную мембрану МА-40 при электродиализе пектинсодержащих смесей сульфатов и хлоридов.

Эксперимент

Объектами исследования были растворы, содержащие смеси хлороводородной и серной кислот или их натриевых солей, с концентрацией каждого компонента 0.025 моль-экв/л и яблочный пектин или пектат натрия в концентрации 3 г/л. Молекулярная масса пектина составляла 30.3 кДа, а содержание в нем карбоксильных групп 2.15 ммоль/г. Растворы подвергались электродиализу с ионообменными мембранами в четырехсекционном аппарате с расположением мембран, показанном на рис. 1. Секции аппарата имели объем по 100 мл, межмембранное расстояние составляло 2.9 см, рабочая площадь мембран 30.8 см². Исследуемая смесь помещалась в секцию 3 аппарата, секция 2 заполнялась дистиллированной водой, секция 1 – 0.01 М раствором H₂SO₄, а секция 4 – 0.01 М раствором NaOH. Электродиализ проводили при перемешивании смеси, плотности тока 1-5 мА/см² в течение 1 часа.

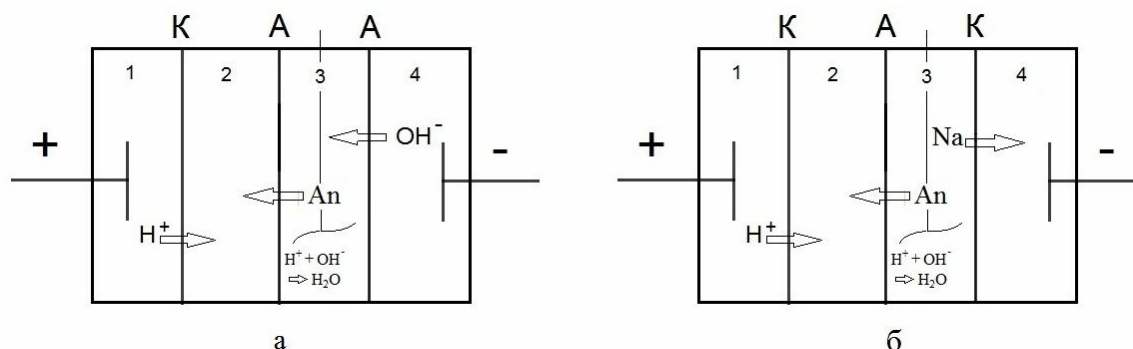


Рис. 1. Схемы электродиализаторов. К – катионообменная мембрана МК-40, А – анионообменная мембрана МА-40, An – анион кислоты, 1 - 4 – секции аппарата

При электродиализе смеси хлороводородной и серной кислот (рис. 1а) под действием градиента электрического потенциала анионы кислот из секции 3 переносились в сторону анода через анионообменную мембрану в секцию 2, где образовывали соответствующие кислоты с ионами водорода, генерируемыми на аноде и переносимыми через катионообменную мембрану. Одновременно генерируемые на катоде гидроксид-ионы из секции 4 переносились через другую анионообменную мембрану в секцию 3, где нейтрализовали ионы водорода. Полианионы пектина вследствие больших размеров в секцию 2 не переносились, а образовывали у поверхности или на границе гелевой и межгелевой частей мембраны модифицирующий слой. При электродиализе смесей солей (рис. 1б) процессы, протекающие в левой части схемы, от анода и включая анионообменную мембрану, разделяющую секции 2 и 3, были аналогичны вышеописанному, а ионы натрия из секции 3 через катионообменную мембрану переносились в секцию 4, где образовывали дополнительное количество гидроксида натрия. Расположение

мембран в электродиализаторе в этом варианте выбрано таким образом, чтобы предотвратить конверсию пектина в пектат или защелачивание раствора секции 3, что возможно при использовании схемы, показанной на рис. 1а. Таким образом, в первом случае (рис. 1а) электродиализатор работал по принципу так называемого «непрерывного ионного обмена», а во втором (рис. 1б) – по принципу обессоливания исследуемого раствора.

Опыты проводились в 3-6-кратной повторности до наступления квазистационарного состояния, определяемого по постоянству содержания анионов в секциях 2 и 3. Содержание хлор-ионов определялось по методу Мора, а сульфат-ионов по методике [8].

По результатам анализа рассчитывались числа переноса противоионов в мембране \bar{t} по формуле:

$$\bar{t} = \frac{C \cdot V \cdot F}{i \cdot S \cdot \tau}, \quad (1)$$

где C – конечная концентрация иона в секции 2, V – ее объем, F – число Фарадея, i – плотность тока, S – площадь мембраны, τ – время опыта.

Затем были рассчитаны относительные числа переноса $P_{2,1}$:

$$P_{2,1} = \frac{\bar{t}_2}{\bar{t}_1} \cdot \frac{C_2}{C_1}, \quad (2)$$

где C_1 и C_2 – среднелогарифмические концентрации хлор- и сульфат-ионов в секции 3.

Среднелогарифмические концентрации рассчитывались по формуле:

$$C = \frac{C_0 - C_K}{\ln \frac{C_0}{C_K}}, \quad (3)$$

где C_0 и C_K соответственно исходная и конечная концентрации.

Обсуждение результатов

На рис. 2 показано изменение чисел переноса противоионов в мембране МА-40 в зависимости от плотности тока при электродиализе смесей солей, а также этих смесей, содержащих пектин или пектат. Если исследуемый раствор не содержит полиэлектролита (рис. 2а), наблюдается постепенное снижение чисел переноса сульфат-ионов и повышение этого показателя для хлор-ионов (кривые 2 и 1 соответственно). Эти результаты согласуются с известными данными о том, что с ростом тока градиент концентрации ионов в мембране увеличивается и поэтому эффективные числа переноса избирательно проникающих противоионов, в нашем случае сульфат-ионов, снижаются, а первоначально более задерживаемых хлор-ионов увеличиваются [9].

При плотностях тока более 3 мА/см² числа переноса выравниваются, что указывает на отсутствие у мембраны селективных свойств. Это связано с достижением предельной плотности тока, при которой потоки противоионов не зависят от свойств мембраны, а только от концентрации, а также коэффициентов диффузии ионов в растворе [9].

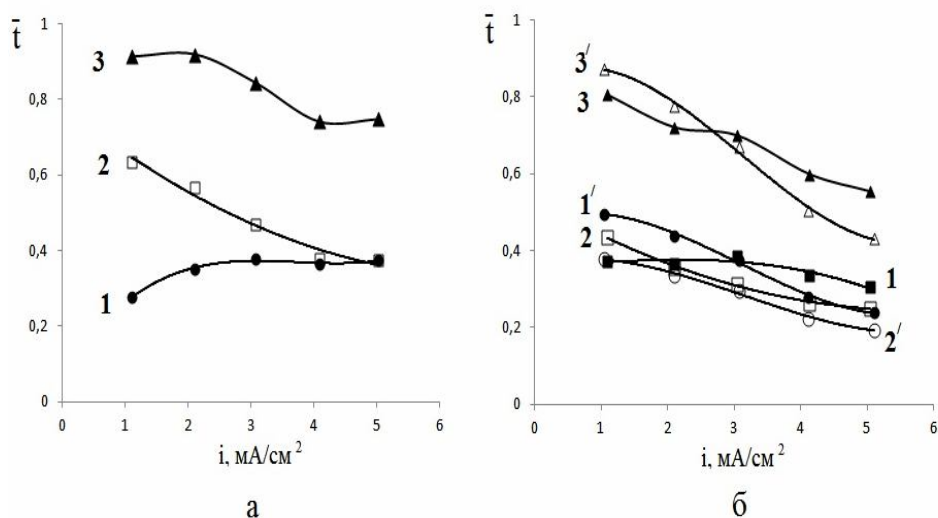


Рис. 2. Зависимости чисел переноса противоионов (\bar{t}) от плотности тока (i) при электродиализе смесей Na₂SO₄ + NaCl (а); Na₂SO₄ + NaCl + пектин и Na₂SO₄ + NaCl + пектат (б). 1 – хлор-ионы, 2 – сульфат-ионы, 3 – их сумма. Данные для пектатсодержащих смесей обозначены штрихами

Присутствие в растворе пектина или пектата оказывает значительное влияние на величины чисел переноса противоионов (рис. 2б). По сравнению с не содержащими полиэлектролит растворами (рис. 2а) суммарные значения чисел переноса противоионов (рис. 2б, кривые 3, 3') и сульфат-ионов (кривые 2, 2') ниже, а хлор-ионов или близки к ним или также ниже (кривые 1, 1'). При этом при относительно высоких плотностях тока сближения величин чисел переноса не происходит.

Причины таких явлений заключаются в следующем. При электродиализе полианионы пектина мигрируют, а молекулы диффундируют в сторону анода к поверхности анионообменной мембраны. На поверхности и на границе раздела гелевой и межгелевой частей мембраны проходит сорбция по ионообменному механизму [6]. При этом между фиксированными ионами мембраны и карбоксилат-ионами пектина образуется биполярный слой, в котором происходит дополнительная диссоциация воды. Образующиеся в результате этого гидроксид-ионы переносятся через мембрану в сторону анода. Это, во-первых, вызывает снижение чисел переноса противоионов по сравнению с электродиализом растворов, не содержащих полиэлектролит. Во-вторых, в силу геометрического несоответствия конфигурации фиксированных ионов мембраны и карбоксильных групп в молекуле пектина часть карбоксильных групп (в случае пектина) или карбоксилат-ионов (в случае пектата) ориентируется в сторону раствора секции деионизации, образуя электростатический потенциальный барьер для прохождения через него ионов повышенной зарядности (сульфат-иона) по сравнению с однозарядными хлор-ионами [2, 10].

Обращает на себя внимание различие между показателями электродиализа в случае содержания в растворе пектина и пектата. В присутствии пектата зарядовая селективность мембраны изменяется в большей мере. Числа переноса сульфат-ионов гораздо ниже (рис. 2б, соответственно кривые 2, 2') по сравнению с данными для хлор-ионов (кривые 1 и 1'). Причиной этого является, по-видимому, более высокая плотность отрицательного заряда на модифицированной полиэлектролитом поверхности мембраны.

По изменению рН в секции деионизации можно судить о достижении предельного тока, когда начинается интенсивная дополнительная диссоциация воды [9]. При этом через анионообменную мембрану переносятся гидроксид-ионы, а раствор закисляется за счет генерации ионов водорода. Кроме того, в присутствии полиэлектролита изменение рН может указывать на особенности процессов, протекающих в образованном им модифицирующем слое.

На рис. 3 показаны зависимости конечных значений рН в секции деионизации при электродиализе исследуемых растворов. При электродиализе смесей солей, не содержащих пектин (кривая 1) резкое снижение рН наблюдается при плотности тока около 3 mA/cm^2 , которая определена нами как предельная по изменению чисел переноса (рис. 2а, кривые 1, 2).

Интересными являются данные по изменению рН в секции деионизации при электродиализе пектин- и пектатсодержащих растворов (рис. 3). В случае присутствия в растворе пектина (кривая 3) при повышении интенсивности процесса проходит практически линейное снижение рН вследствие усиления процесса дополнительной диссоциации воды в биполярном слое у поверхности мембраны. Если же в растворе присутствует пектат, то вследствие этого же процесса рН резко снижается (кривая 5) и при больших плотностях тока выравнивается с рН в случае электродиализа пектинсодержащих растворов. Причиной этого является постепенная конверсия пектата в пектин за счет генерации в биполярном слое ионов водорода, которая при плотностях тока $4\text{-}5 \text{ mA/cm}^2$ становится полной.

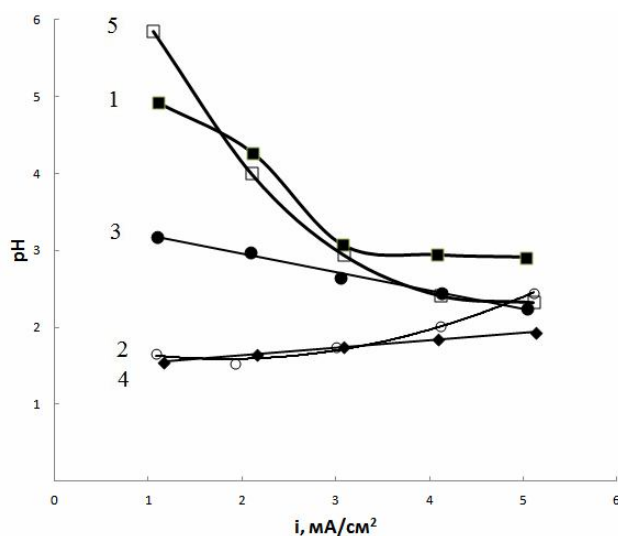


Рис. 3. Зависимости рН раствора секции деионизации от плотности тока (i) при электродиализе смесей: 1 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$, 3 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ + пектин, 4 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ + пектин, 5 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ + пектат

В табл. 1 показаны результаты электродиализа не содержащих и содержащих пектин смесей серной и хлороводородной кислот.

Сравнение чисел переноса противоионов при электродиализе смесей солей (рис. 2а) и кислот (табл. 1), или пектинсодержащих их смесей (рис. 2б, табл. 1) показывает несколько большие величины чисел переноса сульфат-ионов при электродиализе смесей солей, в то время как числа переноса хлор-ионов отличаются незначительно. Однако значения рН раствора секции деионизации, близкие при малых плотностях тока (рис. 3, кривые 2, 4), различаются при относительно высоких. Это происходит потому, что при электродиализе смеси кислот проходит

некоторое повышение рН вследствие деионизации раствора, в то время как в присутствии пектина рН значительно ниже из-за генерации ионов водорода в биполярном примембранном слое.

Таблица 1. Числа переноса противоионов ($\bar{t}_{SO_4^{2-}}$ и \bar{t}_{Cl^-}) в мембране МА-40 при различных плотностях тока (i , mA/cm^2)

| H ₂ SO ₄ + HCl | | | H ₂ SO ₄ + HCl + пектин | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------|------------------|---|------|-----------------------|------------------|------------|
| i | $\bar{t}_{SO_4^{2-}}$ | \bar{t}_{Cl^-} | Σt | i | $\bar{t}_{SO_4^{2-}}$ | \bar{t}_{Cl^-} | Σt |
| 1.08 | 0.625 | 0.331 | 0.956 | 1.17 | 0.446 | 0.374 | 0.820 |
| 1.92 | 0.523 | 0.312 | 0.835 | 2.16 | 0.402 | 0.366 | 0.768 |
| 3.00 | 0.405 | 0.363 | 0.768 | 3.09 | 0.337 | 0.372 | 0.709 |
| 4.11 | 0.392 | 0.385 | 0.777 | 4.09 | 0.295 | 0.335 | 0.630 |
| 5.11 | 0.361 | 0.366 | 0.727 | 5.13 | 0.265 | 0.303 | 0.568 |

Известно, что числа переноса противоионов, характеризующие селективные свойства мембраны, не в полной мере отражают специфику разделения в двухфазной системе, которую образуют ионообменная мембрана и прилегающий к ней раствор секции деионизации [9]. В реальном процессе эффективность мембранного разделения определяется свойствами как мембраны, так и раствора. Способность мембран разделять противоионы определяется показателем, называемым коэффициентом избирательной проницаемости или относительным числом переноса (уравнение 2).

На рис. 4 показаны зависимости относительных чисел переноса от плотности тока для исследуемых электромембранных систем.

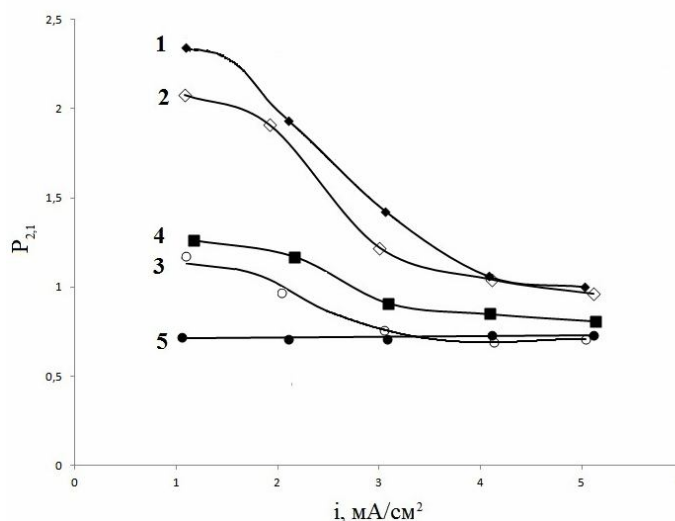


Рис. 4. Зависимость относительных чисел переноса ($P_{2,1}$) от плотности тока (i) при электродиализе смесей: 1 – Na₂SO₄ + NaCl, 2 – H₂SO₄ + HCl, 3 – Na₂SO₄ + NaCl + пектин, 4 – H₂SO₄ + HCl + пектин, 5 – Na₂SO₄ + NaCl + пектат

При электродиализе смесей электролитов, не содержащих пектин (кривые 1, 2), наблюдается постепенное снижение относительных чисел переноса до значений около единицы, что соответствует представлениям о потере мембраной селективных свойств при достижении предельной плотности тока [9]. При малых плотностях тока значения $P_{2,1}$ близки к 2, что также согласуется с литературными данными [1, 2]. Несколько более низкие значения относительных чисел переноса при электродиализе

смесей кислот (кривая 2), по-видимому, связанные с участием в мембранном переносе в сильнокислой среде не только сульфат-, но и однозарядных гидросульфат-ионов, что способствует снижению проявления эффекта зарядовой селективности.

Присутствие в электромембранной системе пектина резко снижает относительные числа переноса сульфат – хлор вплоть до обращения избирательности (рис. 4, кривые 3-5). Как было сказано выше, это связано с сорбцией пектина на внешних и внутренних межфазных поверхностях мембран с ориентацией карбоксильных групп в сторону раствора секции деионизации или в межгелевое пространство. Обращает на себя внимание различие между ходом кривых $P_{1,2} - i$ в случае электродиализа пектинсодержащих смесей кислот (кривая 4) и солей (кривая 3), а также солей из смесей, содержащих пектат (кривая 5). Это различие связано со степенью диссоциации карбоксильных групп сорбированных молекул пектина, а следовательно, с плотностью отрицательного заряда на модифицированной поверхности мембран. Чем ниже эта плотность, тем слабее должна проявляться зарядовая селективность.

В работе [7] показано, что степень диссоциации слабого электролита подчиняется закономерности

$$\alpha_I = \alpha_0^{1-I}, \quad (4)$$

где α_I и α_0 – соответственно степени диссоциации в условиях безразмерной плотности тока I и в отсутствие тока.

Данное уравнение указывает на постепенное увеличение степени диссоциации карбоксильных групп пектина по мере приближения к предельной плотности тока, а следовательно, на повышение плотности заряда. В случае электродиализа пектинсодержащей смеси солей тенденция снижения $P_{2,1}$ до плотности тока около 3 mA/cm^2 , определенной нами выше как предельной (кривая 3), соответствует этим представлениям. При этом значение $P_{2,1}$ при $i > 3 \text{ mA/cm}^2$ становится близким к этому показателю в случае содержания в смеси пектата (кривая 5), что подтверждает предположение о полной диссоциации пектина в этих условиях. Что же касается пектатсодержащих смесей солей (кривая 5), то величина относительного числа переноса при всех плотностях тока практически не изменяется, что указывает на формирование постоянной плотности заряда на модифицированной поверхности. В случае электродиализа пектинсодержащих смесей кислот (кривая 4) величины $P_{2,1}$ несколько выше, чем для солей, что связано с относительным уменьшением плотности отрицательного заряда на модифицированной поверхности вследствие подавления процесса диссоциации карбоксильных групп в сильнокислой среде, а следовательно, с меньшей степенью проявления зарядовой селективности.

Заключение

Исследованы закономерности переноса сульфат- и хлор-ионов из их пектинсодержащих растворов через анионообменную мембрану МА-40 при электродиализе.

Установлено, что по сравнению с электродиализом растворов, не содержащих пектин, при электродиализе смесей как серной и хлороводородной кислот, так и их натриевых солей в присутствии пектина имеет место связанное с сорбцией пектина

на мембране перераспределение чисел переноса в пользу однозарядных хлор-ионов относительно двухзарядных сульфат-ионов.

Выявлено, что максимальное снижение относительных чисел переноса сульфат-хлор наблюдается в случае присутствия в растворе солевой формы пектина (пектата), что связано с более высокой по сравнению с пектином плотностью отрицательного заряда на модифицирующем слое полиэлектролита.

Список литературы

1. Sata T., Izuo R. Modification of properties of ion-exchange membranes. III. Interaction between ion-exchange membranes and surface active agent // *Colloid and Polym. Sci.* 1978. V. 256. P. 62-77.
2. Tanaka Y. Treatment of ion exchange membranes to decrease divalent ion permselectivity // *J. Membr. Sci.* 1981. V.8. № 2. P.115-127.
3. Котов В.В., Перегончая О.В., Селеменев В.Ф. Электродиализ двухкомпонентных смесей электролитов с мембранами, модифицированными органическими веществами // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. С. 1034-1036.
4. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р. Особенности электротранспортных свойств композитных мембран ПАН/МФ-4СК в растворах серной кислоты // *Электрохимия.* 2006. Т. 42. С. 91-99.
5. Грандберг И.И. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1974. 416 с.
6. Бодякина И.М., Черняева М.А., Котов В.В., Нетесова Г.А., Кононенко Н.А. Связь сорбции пектинов на анионообменной мембране МА-40 с ее структурными характеристиками // *Мембраны и мембранные технологии.* 2012. Т. 2. № 4. С. 281-286.
7. Котов В.В., Стручалина Т.И. Перенос слабых электролитов через ионитовые мембраны при электродиализе // *Изв. АН Киргизской ССР.* 1986. № 4. С. 67-68.
8. Басаргин Н.Н., Новикова К.Ф. Титриметрический микрометод определения серы в фосфор и мышьяк содержащих органических соединениях с новым индикатором // *Журн. аналит. химии.* 1966. Т. 21. № 3. С. 473-481.
9. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
10. Котов В.В., Шапошник В.А. Перенос разновалентных ионов через ионитовые мембраны при электродиализе в присутствии поверхностно-активных веществ // *Коллоид. журн.* 1984. Т. 46. № 6. С. 1116-1119.

Котов Владимир Васильевич – д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, тел. (473) 253-76-78

Бодякина Ирина Михайловна – аспирантка кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж

Нетесова Галина Александровна – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж,

Kotov Vladimir V. – Dr. Sci. (Chem.), professor of chemistry department Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: chem@technology.vsau.ru

Bodyakina Irina M. – postgraduate student of chemistry department, Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: irina.bodyakina@inbox.ru

Netesova Galina A. – Ph. D., lecturer of chemistry department, Voronezh State Agricultural University, Voronezh