



УДК 541.135.5

Обменная сорбция и электрическая проводимость гетерогенных анионообменных мембран в смешанных растворах солей винной кислоты

Чермит Р.Х., Чермит Е.В., Дегтярева М.С., Заболоцкий В.И.

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 5.07.2013 г.

Аннотация

С использованием модифицированной методики определения обменной сорбции тартрат и гидротартрат ионов построены изотермы ионного обмена в системе анионообменная мембрана/смешанный раствор $\text{HTr}^- + \text{Tr}^{2-}$ для слабоосновной мембраны МА-40 и сильноосновной слабосшитой мембраны МА-41П. Измерены электропроводности мембран в смешанной и моноионной формах. Рассчитаны подвижности и коэффициенты диффузии в гидротартратных и тартратных формах в изученных мембранах и показано, что эффект корреляции при совместном присутствии обоих ионов в мембранах не наблюдается. Установлено, что природа ионогенных групп существенным образом влияет на селективность ионообменных мембран и подвижность в них ионов. Специфическая сорбция гидротартратных ионов среднеосновной анионообменной мембраной МА-40 обусловлена их взаимодействием со слабоосновными аминогруппами с образованием слабодиссоциирующих соединений, по этой же причине происходит уменьшение подвижности гидротартратных ионов.

Ключевые слова: ионный обмен, мембрана, сорбция, селективность, подвижность, диффузия

By using the modified method of determining sorption exchange tartrate and tartrate ion ion exchange isotherms in a mixed system of strongly and weakly basic anion-exchange membrane / solution $\text{HTr}^- + \text{Tr}^{2-}$ at different pH values the equilibrium solution. The electrical conductivity of a weak base (MA-40) and a strongly weakly-bonded membrane (MA-41P) was measured in the mixed and mono ionic forms. Calculated mobility and the diffusion coefficients in hydro tartrate and tartrate forms studied membranes and showed that the effect of correlations in the combined presence of both ions in the membranes was observed. Found that the nature of ionic groups significantly affects the selectivity of ion exchange membranes and ion mobility in them. Specific ion sorption of hydro tartrate ions by weakly basic anion exchange membrane MA-40 due to the interaction of charged anions of tartaric acid with a weakly basic amine groups forming undissociated compounds, for the same reason, there is a reduction of mobility hydro tartrate ions.

Keywords: ion exchange, membrane, sorption, selectivity, mobility, diffusion

Введение

Для переработки и кондиционирования продуктов агро-пищевой индустрии, содержащих соли органических кислот, в том числе и соли винной кислоты, применяют различные химические и физико-химические методы, которые зачастую

оказываются достаточно трудоемкими, дорогостоящими или не обеспечивают необходимого качества получаемых продуктов. В частности, кондиционирование и предподготовка вин и виноматериалов традиционными методами, такими как фильтрация, центрифугирование, отстаивание и охлаждение, предполагает либо добавление веществ органической и неорганической природы, что сказывается на органолептических свойствах конечного продукта, либо связано с высокими энергозатратами на проведение этих процессов [1]. Практика последних лет показывает, что наиболее перспективными методами очистки и кондиционирования вин и соков являются мембранные методы, в частности, электродиализ с катионообменными и анионообменными мембранами. Сущность процессов электродиализного кондиционирования вина сводится к удалению части тартрат – ионов и корректировке рН с целью исключить образование осадков, помутнения и потери товарного вида продукции.

В последнее время электродиализ с биполярными и монополярными мембранами широко применяется для получения органических пищевых кислот (винной, яблочной, янтарной, молочной), которые широко применяются в пищевой промышленности, фармацевтике, химической промышленности [2], и в частности, в качестве прекурсоров для получения биоразлагаемых пленочных материалов и пластмасс [3].

Особенностью электромембранных процессов с использованием анионов многоосновных кислот и, в частности, тартрат и гидротартрат ионов является сильная зависимость транспорта ионов через анионообменные мембраны от рН раствора. Электрический ток через анионообменную мембрану может переноситься ионами тартрата, гидротартрата и гидроксидов, в зависимости от величины рН, селективности мембран и подвижности этих ионов в мембранах.

Целью данной работы являлось изучение сорбционных и электротранспортных характеристик промышленных гетерогенных анионообменных мембран МА-40 и МА-41П в растворах солей винной кислоты при варьируемых значениях рН и при различном ионном составе исследуемых ионообменных мембран, а также определение специфической селективности и подвижности тартратных и гидротартратных анионов в мембранах.

Эксперимент

Объектами исследования являлись промышленные гетерогенные анионообменные мембраны МА-40 и МА-41П [ТУ 2255-001-95746392-2012] российского производства (производитель ОАО «Щекиноазот»). Выбранные анионообменные мембраны в качестве фиксированных групп содержали различные по природе ионогенные группы. Состав и физико-химические характеристики мембран приведены в табл. 1.

Таблица 1. Информация об исследуемых мембранах

Мембрана	Фиксированные группы	Инертное связующее	Толщина ^{*1} , мкм	Обменная емкость ^{*2} , ммоль/см ³	Влаго-содержание, %	Плотность, г/см ³
МА-40 [4]	$=\text{NH}^+$, $-\text{NH}_2^+$ < $\equiv\text{N}$	Полиэтилен	545 ± 10	3.2	32	1.09
МА-41П	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Полиэтилен	535 ± 10	1.1	31	1.16

^{*1} каталог фирмы-производителя; ^{*2} для набухшей мембраны, находящейся в Cl^- – форме.

Характеристики исследуемых мембран были изучены в растворах калиевых солей винной кислоты. Винная кислота достаточно хорошо растворима в горячей воде и плохо растворима в холодной, коэффициент растворимости $C_4H_6O_6$ равен 17,9 г/100 мл при 21° С. Состав тарترات - содержащих растворов во многом определяется их значениями рН. Ниже приведено распределение форм винной кислоты в зависимости от значений рН [5].

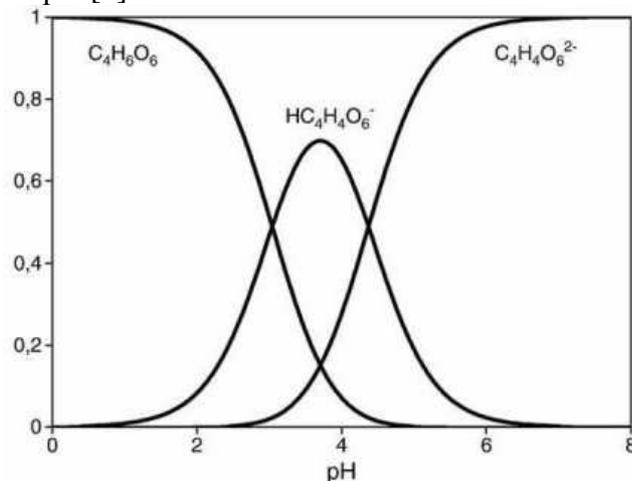


Рис. 1. Распределение винной кислоты, гидротартрат и тартрат ионов в растворе при различных значениях рН [5]

Для определения изотерм ионного обмена мембран в смешанной системе HTr^- $[Tr^{2-}]$ использовалась методика без разделения фаз [6,7], адаптированная нами применительно к исследованию сорбции амфолитов. Как видно из рис.1, в растворе гидротартрата калия с рН = 3.15 доля двухзарядного тартрат - иона $\Theta_{Tr^{2-}} = 0$, в растворе с рН равном 7.15 $\Theta_{Tr^{2-}} = 1$. В растворах с промежуточными значениями рН присутствуют гидротартраты и тартраты.

Образцы исследуемых анионообменных мембран переводились в форму однозарядного гидротартрата калия HTr^- при рН = 3.15. По достижению равновесия с исходным раствором гидротартрата калия мембраны помещали в растворы с заданными значениями рН от 3,15 до 7,15. После установления ионообменного равновесия (48 часов) определялось равновесное значение рН растворов, а на основе этих значений и диаграммы распределения ионных форм солей винной кислоты в зависимости от рН раствора, находили состав равновесного раствора и исследуемых мембран. По изменению концентрации гидротартратов и тартратов в растворе и известного значения обменной емкости мембран (табл.1) строились изотермы обмена для мембран МА-40 и МА-41П.

Константа ионообменного равновесия для исследуемых систем мембрана/раствор рассчитывалась по формуле Никольского [8]:

$$K_{ex} = \frac{(1 - \bar{\theta}_{Tr^{2-}}) \cdot \sqrt{\bar{\theta}_{Tr^{2-}}}}{\sqrt{\bar{\theta}_{Tr^{2-}} \cdot (1 - \theta_{Tr^{2-}})}} \quad (1)$$

ИК-спектры снимались для ионитов ЭД-10П и АВ-17, на основе которых изготавливались соответственно мембраны МА-40 и МА-41П. Иониты, предварительно переведенные в гидротартратную и тартратную ионные формы, были размолоты и спрессованы в таблетки с бромидом калия.

Обсуждение результатов

Обменная сорбция мембран в смешанных растворах тартратов и гидротартратов калия

Изотермы ионного обмена для исследуемых мембран в растворах тартратов калия приведены на рис. 2.

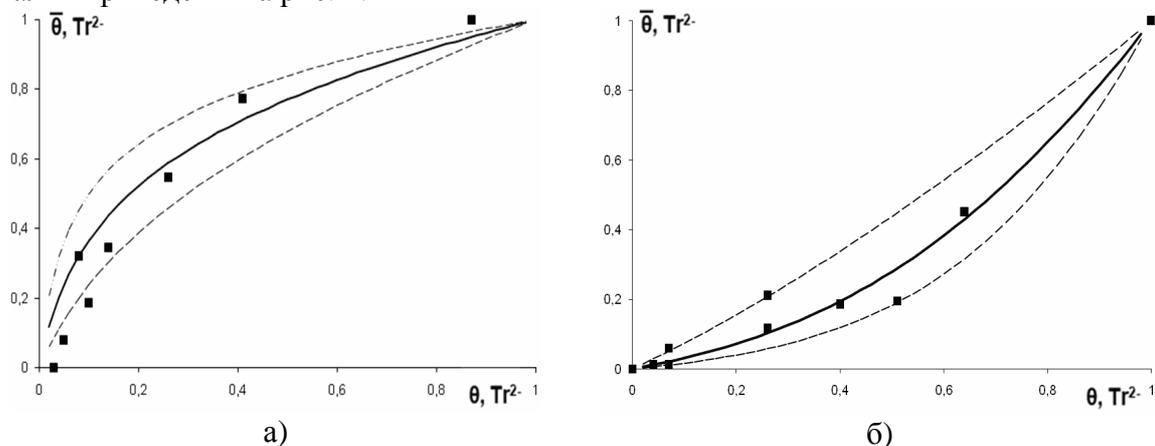


Рис. 2. Изотерма ионного обмена в системе мембрана МА-41П(а) и мембрана МА-40(б) / смешанный раствор КНТг + К₂Тг. Сплошная линия – расчет по уравнению Никольского (1), пунктиром показан доверительный интервал для изотермы ионного обмена.

Видно, что изотермы обмена для изучаемых мембран с учетом доверительного интервала подчиняются уравнению Никольского. Сильноосновная анионообменная мембрана МА-41П (рис. 2а) селективна по отношению к двухзарядным тартрат ионам, константа Никольского $K_n=0,37\pm 0,14$, что связано с проявлением эффекта электроселективности. Для среднеосновной сильноосшитой анионообменной мембраны МА-40 константа Никольского принимает значение $K_n=1.93\pm 0,19$ (рис. 2б), что свидетельствует о большей селективности среднеосновной анионообменной мембране МА-40 к однозарядным ионам НТг⁻.

Селективность слабоосновных мембран по отношению к гидротартратам обусловлена их взаимодействием с фиксированными вторичными и третичными аминами мембраны МА-40 с образованием слабых водородных связей. Образование этих связей подтверждается ИК-спектрами анионита ЭД-10П в форме НТг⁻, из которого изготовлены мембраны МА-40.

Как видно, в ИК-спектре исходного ионита ЭД-10П наблюдается ряд полос поглощения в области $1580-1658\text{ см}^{-1}$, характерных для колебаний связей С-N-H первичных и третичных аминов, в то же время как в ИК-спектре ионита ЭД-10П, переведенного в гидротартратную форму, происходит вырождение полос, соответствующим колебаниям связей аминогрупп в одну широкую интенсивную полосу в области 1608 см^{-1} , что свидетельствует об образовании слабых водородных связей гидротартрат ионов с третичными и вторичными аминогруппами ионита ЭД-10П.

Для сильноосновного анионита АВ-17 (рис.4) изменения в ИК-спектрах после перевода ионита в НТг⁻ форму (рис. 4) в области частот $1580-1608\text{ см}^{-1}$ найдены не были, было обнаружено лишь появление полос поглощения, соответствующих колебаниям исходной соли гидротартрата калия в диапазоне частот $900 - 1400\text{ см}^{-1}$.

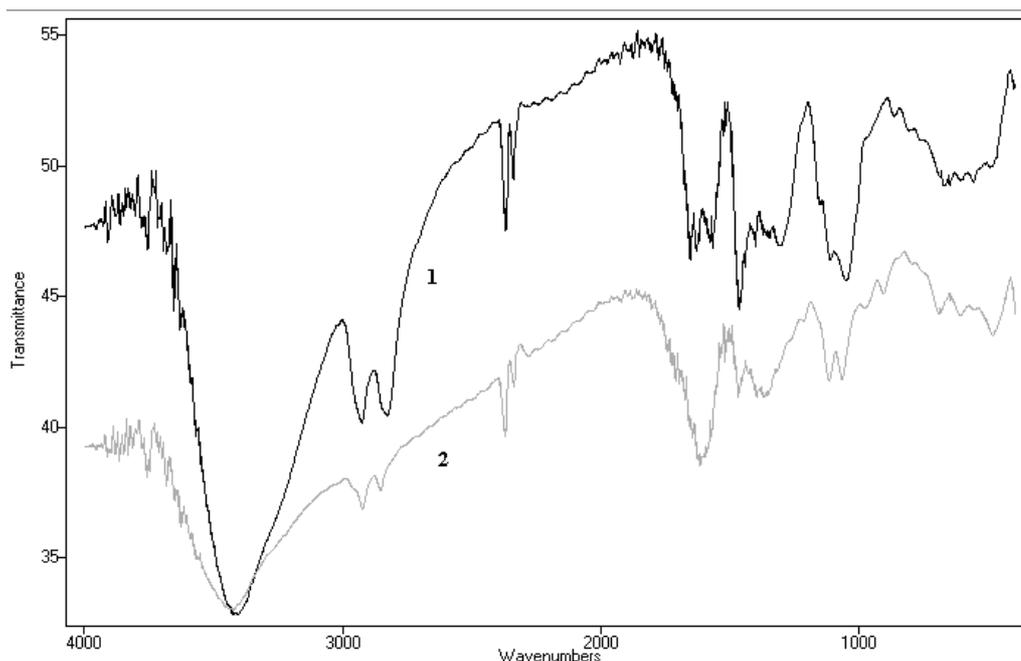


Рис. 3. ИК спектры исходного в СГ форме (1) и выдержанного (2) в КНТг анионита ЭД-10П

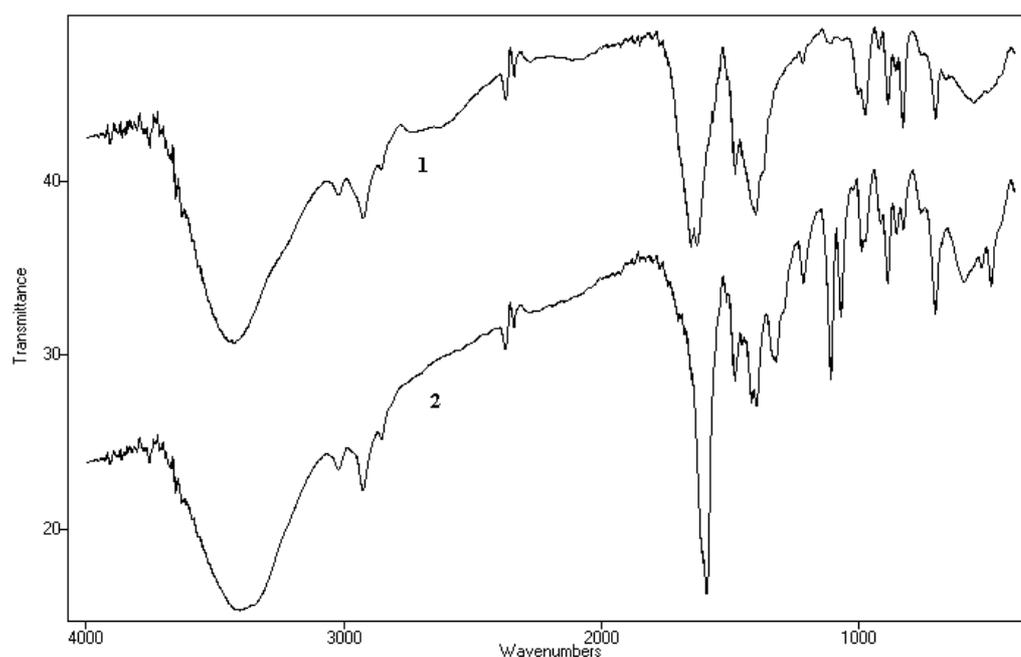


Рис. 4. ИК спектры исходного в СГ форме (1) и выдержанного (2) в КНТг анионита АВ-17

Таким образом, для сильноосновного анионита АВ-17 и соответственно мембраны МА-41П, основным фактором, влияющим на сорбционные характеристики мембраны в смешанной системе тартрат/гидротартрат ионов, является кулоновское взаимодействие между заряженными фиксированными четвертичными аминами и двухзарядными тартрат и однозарядными гидротартрат ионами (эффект электроселективности), в то время как в случае слабоосновного анионита ЭД-10П, и соответственно мембраны МА-40, существенным фактором, влияющим на сорбционную способность мембран является образование слабых

водородных связей между фиксированными третичными и вторичными аминами и однозарядными гидротартрат ионами.

Электропроводность анионообменных мембран в смешанных растворах тартратов и гидротартратов калия

Зависимость электропроводности исследуемых мембран от ионного состава раствора показана на рис. 5. Зависимости $\bar{\kappa}$ (Θ_{Tr}^{2-}) являются нелинейными, при этом электропроводность сильноосновной слабосшитой мембраны МА-41П во всем исследуемом диапазоне рН растворов выше электропроводности слабоосновной мембраны МА-40.

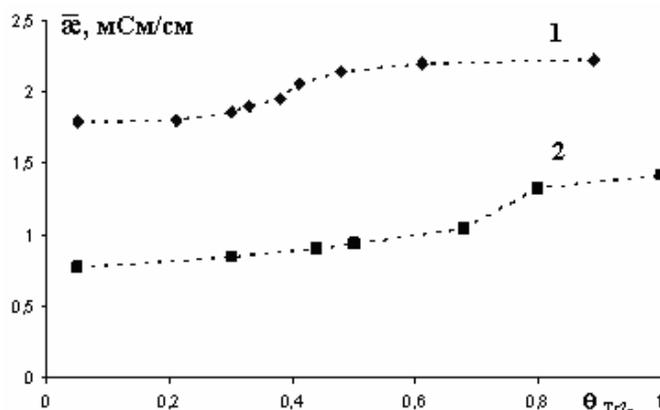


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности слабосшитой сильноосновной анионообменной мембраны МА-41П (1) и слабоосновной мембраны МА-40 (2) от мольной доли тартрат иона в равновесном растворе гидротартрата калия

С использованием изотерм ионного обмена мембран и данных, приведенных на рис. 5 были построены зависимости электропроводности мембран от ионного состава мембран (рис. 6).

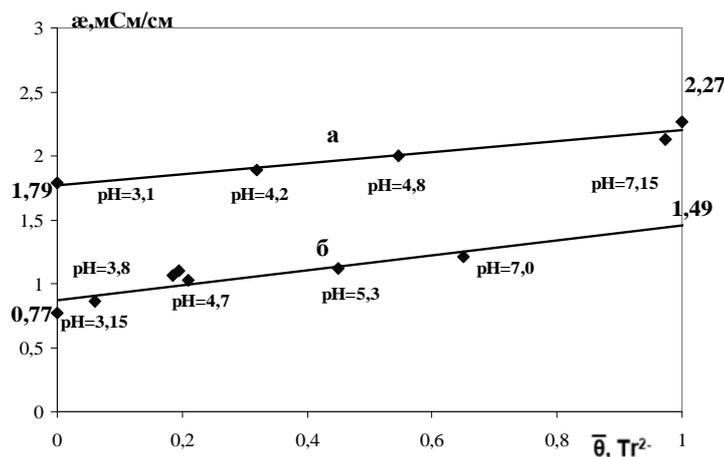


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности сильноосновной анионообменной мембраны МА-41П (а) и слабоосновной МА-40 (б) от ионного состава мембран. Цифрами над экспериментальными точками показано равновесное значение рН растворов

Как видно из рис. 6 для обеих мембран эти зависимости практически линейные, что указывает на отсутствие эффекта корреляции при электромиграции ионов гидротартратов и тартратов через мембраны. Экстраполяцией зависимостей $\bar{\alpha}(\bar{\alpha}_{Tr^2-})$ на значения $\bar{\alpha}_{Tr^2-}=0$ и $\bar{\alpha}_{Tr^2-}=1$ были найдены удельные электропроводности мембран МА-40 и МА-41П в моноионных формах $\bar{\alpha}_{HTr^-}$ и $\bar{\alpha}_{Tr^2-}$ (табл.2).

Таблица 2. Значения удельной электропроводности мембран в моноионных формах $\bar{\alpha}_i$, подвижностей \bar{U}_i и коэффициентов диффузии \bar{D}_i тартрат и гидротартрат ионов в мембранах МА-40 и МА-41П.

Мембрана	$\bar{\alpha}_{HTr^-}$ мСм/см	$\bar{\alpha}_{Tr^2-}$ мСм/см	\bar{U}_{HTr^-} $\times 10^5$ см ² /(с×В)	\bar{U}_{Tr^2-} $\times 10^5$ см ² /(с×В)	\bar{D}_{HTr^-} $\times 10^5$ см ² /с	\bar{D}_{Tr^2-} $\times 10^5$ см ² /с
МА-40	0.77	1.49	0.25	0.48	0.006	0.006
МА-41П	1.79	2.27	1.69	2.14	0.043	0.027

На основании значений удельной электропроводности изучаемых мембран в моноионных формах и с использованием значения обменной емкости Е мембран МА-40 и МА-41П (табл.1), были рассчитаны ионные подвижности (\bar{U}_i) и коэффициенты диффузии (\bar{D}_i) гидротартратов и тартратов в изученных мембранах (табл. 2) по известным соотношениям [9,10]:

$$\bar{U}_i = \bar{\alpha}_i / EF \quad (2)$$

$$\bar{D}_i = \bar{U}_i RT / F z_i \quad (3)$$

Сопоставление подвижностей и коэффициентов диффузии гидротартратов и тартратов для слабоосновной мембраны МА-40 и сильноосновной слабосшитой мембраны МА-41П показывает, что образование слабых водородных связей между гидротартратами и вторичными и третичными аминогруппами в МА-40 приводит не только к увеличению селективности мембраны МА-40 по отношению к HTr^- , но и к их частичной иммобилизации.

Отношение подвижностей гидротартратов и тартратов в мембране МА-40

$$\left(\frac{\bar{U}_{HTr^-}}{\bar{U}_{Tr^2-}} \right)_{МА-40} = 0.5, \text{ в то время как для сильноосновной мембраны МА-41П это}$$

отношение составляет $\left(\frac{\bar{U}_{HTr^-}}{\bar{U}_{Tr^2-}} \right)_{МА-41П} = 0.8.$

Полученные результаты и найденные термодинамические и кинетические характеристики мембран могут оказаться полезными для математического моделирования электромембранных процессов, протекающих в растворах тартратов, а также для расчетов необходимых технико-экономических характеристик электродиализаторов и технологических процессов с их использованием. С прикладной точки зрения использование сильноосновных слабосшитых анионообменных мембран МА-41П является более предпочтительным из-за более высокой подвижности ионов гидротартратов и тартратов в этих мембранах по сравнению с мембранами МА-40.

Список литературы

1. Low L., O'Neill B., Ford C., Godden J., Gishen M., Colby C. Economic evaluation of alternative technologies for tartrate stabilisation of wines // *International Journal of Food Science and Technology*. 2008. V. 43. P. 1202-1216.
2. Huang Ch., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G. Application of electro dialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments // *J. Mem. Sci.* 2007. V. 288. P. 1-12.
3. Bechthold K., Bretz S., Kabasci R., Kopitzky A., Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources // *Chemical Engineering & Technology*. 2008. V. 31, Issue 5. P. 647–654.
4. Лопаткова Г.Ю. Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на их электрохимическое поведение в сверхпредельных токовых режимах: Дис. канд. хим. наук. Краснодар, 2006. 180 с.
5. Vázquez-Garzón M., Bonotto G., Marder L., Ferreira J., Bernardes A. Transport properties of tartrate ions through an anion-exchange membrane // *Desalination*. 2010. Vol. 263. P. 117-121.
6. Певницкая М.В., Козина А.А. Необменное поглощение электролитов ионообменными мембранами // *Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. наук. Новосибирск*, 1976. 12с. Деп. в ВИНТИ 09.02.76, №363-76.
7. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шеретова Г.М. Учет структурной неоднородности ионита при описании равновесного распределения электролита в ионообменных системах // *Журн. физ. химии*. 1985. Т. 59, №10. С. 2467-2471.
8. Гельферих. Иониты. М.: Изд. иностранной литературы, 1962. 491 с.
9. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 368 с.
10. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.

Чермит Руслан Хизирович – аспирант, кафедра физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Чермит Екатерина Валерьевна – студент, кафедра физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Дегтярева Маргарита Сергеевна – студент, кафедра физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Заболоцкий Виктор Иванович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Chermit Ruslan Kh. – PhD student, department of physical chemistry, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: Chermit-ruslan@mail.ru

Chermit Ekaterina V. – student, department of physical chemistry, Kuban State University, Krasnodar

Degtyareva Margarita S. – student, department of physical chemistry, Kuban State University, Krasnodar

Zabolotsky Victor I. – Doctor of chemical sciences, professor, head of physical chemistry department, Kuban State University, Krasnodar