



УДК 544.6.018

## Электропроводность анионообменных мембран в растворах солей угольной, фосфорной и винной кислот

Невакшенова Е.Е., Коржова Е.С., Письменская Н.Д.

*Кубанский государственный университет, Краснодар*

Поступила в редакцию 10.07.2012 г.

### Аннотация

Представлены результаты исследований удельной электропроводности серийно выпускаемых анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и амфолитов: гидротартрата калия, дигидрофосфата натрия, гидрокарбоната натрия. Показано, что удельная электропроводность всех исследованных мембран в растворах амфолитов намного ниже, чем в растворе хлорида натрия. Рассмотрены механизмы переноса анионов в мембранах, уравновешенных с растворами амфолитов. Выявлены анионообменные мембраны, демонстрирующие высокие транспортные характеристики.

**Ключевые слова:** мембраны, электропроводность, амфолиты

The results are presented of specific electrical conductivity of commercially available anion exchange membranes in the solutions of sodium chloride (NaCl) and of ampholytes: hydrotartrate potassium (KHT), sodium dihydrophosphate (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), sodium hydrocarbonate (NaHCO<sub>3</sub>). It is shown that specific electrical conductivity of the membranes in the solutions of ampholytes is much less in comparison with sodium chloride solution. Several mechanisms of ampholyte anions transport in membranes are discussed. Commercially available anion-exchange membranes are determined with good conductivity in KHT, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and NaHCO<sub>3</sub> solutions.

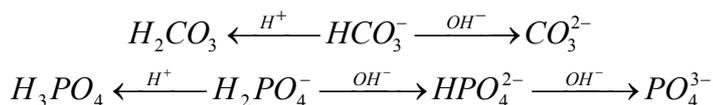
**Keywords:** membrane, specific electrical conductivity, ampholytes

### Введение

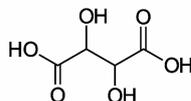
Внедрение электромембранных технологий в пищевую промышленность способствует повышению качества продуктов питания [1]. В частности, важными задачами являются получение питьевой воды высокого качества, кондиционирование вина, соков, молочных продуктов и разделение продуктов биохимического синтеза. Во многих из этих продуктов содержатся анионы гидрокарбонатов (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), гидротартратов (HC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>), гидрофосфатов (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) и других амфолитов.

Схематично процессы трансформации однозарядных ионов исследуемых амфолитов, обусловленные реакциями гидролиза, при уменьшении или увеличении pH можно представить в виде:

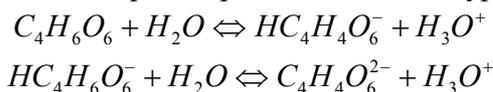




Например, винная кислота  $H_2T$  (где  $T = C_4H_4O_6$ ) в природных растворах представляет собой D-винную или (R)2,3-дигидроксипропановую кислоту и имеет следующую структурную формулу:



Для неё реакции протолиза в водных растворах описываются уравнениями:



Есть основания полагать, что протекание этих и аналогичных реакций в поровом растворе влияет на механизмы транспорта амфолитов в мембранах. Вместе с тем, серийно выпускаемые ионообменные мембраны в основном разработаны для электродиализной переработки веществ, которые не вступают в реакции гидролиза. В связи с этим неясно, какие из этих мембран могут обеспечить наименьшие энергозатраты на процесс электродиализной деминерализации амфолит-содержащих растворов. Известно, что такие энергозатраты во многом зависят от удельной электропроводности мембран. В связи с этим целью данной работы является сравнение удельной электропроводности наиболее востребованных серийно выпускаемых анионообменных мембран в растворах NaCl,  $KHC_4H_4O_6$ ,  $NaHCO_3$  и  $NaH_2PO_4$  и выбор наиболее перспективных из них для переработки растворов амфолитов.

## Эксперимент

В качестве объектов исследования выбраны наиболее распространенные серийно выпускаемые гомогенные и гетерогенные анионообменные мембраны (АОМ) различных производителей. Основная информация о химической структуре исследуемых мембран представлена в табл. 1. Она получена на основе анализа данных, имеющихся в каталогах фирм-производителей [2-5]. Равновесные характеристики этих мембран представлены в табл. 2.

Перед началом измерений все исследуемые АОМ кондиционировались согласно предписаниям ГОСТ [8] (солевая подготовка). После солевой подготовки образцы отмывали дистиллированной водой до постоянного удельного сопротивления воды над мембраной. Все подготовленные таким образом образцы мембран уравнивали с 0,01-0,04 М гидротартратом калия (КНТ), 0,025-1 М дигидрофосфатом натрия ( $NaH_2PO_4$ ), 0,025-1 М гидрокарбонатом натрия ( $NaHCO_3$ ) и 0,025-1 М хлоридом натрия (NaCl). Для приготовления растворов использовались реактивы класса «ЧДА» и дистиллированная вода с  $pH=5,3$  и удельным сопротивлением 200 кОм см.

Обменную ёмкость мембран определяли методом обратного кислотно-основного титрования [9]. Измерение концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран осуществляли дифференциальным методом с использованием ячейки-пинцета [10] и измерителя иммитанса RLC МТ 4080А

фирмы MOTESCH. Измерения проводились при частотах сигнала 1 кГц, 10 кГц, 100кГц.

Таблица 1. Информация о химической структуре исследуемых мембран

Мембрана	Фирма производитель	Фиксирован- ные группы	Инертное связующее	Армирующая сетка
гетерогенные				
FTAM- EDI	Fumatech, Германия	$-N^+(CH_3)_3$	Неизвестно	Полиэтилентерефталат, Полиамид
FTAM-E	Fumatech, Германия	$-N^+(CH_3)_3$	Неизвестно	Полиэтилентерефталат, Полиамид
MA-40	Щекиноазот, Россия	$=NH^+$ , $-NH_2^+$ $< \equiv N$	Полиэтилен	Капрон
MA-41	Щекиноазот, Россия	$-N^+(CH_3)_3$ , $=NH^+$ , $-NH_2^+ < \equiv N$ (до 20- 25%)[6]	Полиэтилен	Капрон
Ralex AMH-PES	MEGA, Чехия	$-N^+(CH_3)_3$	Полиэтилен	Полиэстер
гомогенные				
AMX	Astom, Япония	$-N^+(CH_3)_3$	Поливинил- хлорид	-
AX	-	Неизвестно	Неизвестно	-

Таблица 2. Некоторые равновесные характеристики исследуемых мембран

Мембрана	Толщина *, мкм	Обменная емкость, мг-экв / Г <sub>наб</sub>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Влагосодержа- ние **, %
FTAM-EDI	560 ± 10	3.0	1.006	35
FTAM-E	570 ± 10	1.7**	1.075	>40
MA-40	545 ± 10	3.2	1.090**	32
MA-41	545 ± 10	1.08	1.160**	31
Ralex AMH- PES	480 ± 10	1.8**	1.052	<65
AMX	140 ± 5	1.5[7]	1.140**	25-30
AX	160 ± 5	2.88	1.0604	-

\* для набухшей мембраны, находящейся в СГ – форме, \*\* значение указано в каталогах фирм-производителей, мг-экв/г.

Для определения структурно-кинетических параметров мембран из концентрационных зависимостей их электропроводности применяли микрогетерогенную модель [11, 12]. Согласно этой модели весь объем мембраны делится на две составляющие. Это объем электронейтрального раствора, тождественного внешнему раствору и называемый межгелевой фазой. Такой раствор заполняет центральную часть кластеров и каналов, а также трещины, каверны и другие дефекты однородной структуры. Гелевая фаза объединяет участки заряженной матрицы, содержащие микропоры, в которых подвижные противоионы и коионы компенсируют заряд матрицы (характеристики этой фазы обозначены

надсимвольной чертой). В области малых концентраций внешнего раствора низкая удельная электропроводность раствора в межгелевых промежутках обуславливает и низкую проводимость мембраны в целом. С ростом концентрации раствора проводимость межгелевых промежутков возрастает, и они перестают лимитировать проводимость мембран. Точка пересечения концентрационных зависимостей электропроводности раствора и мембраны называется точкой изоэлектропроводности (обозначена индексом  $iso$ ). Значение электропроводности в этой точке определяется проводимостью гелевой фазы мембраны,  $k_{iso} = \bar{k}$ , и даёт представление о транспортных свойствах ионпроводящего полимера, из которого мембрана изготовлена. Её находили графически как точку пересечения концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны и электропроводности раствора (рис. 1).

### Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности серийно выпускаемых мембран в растворах NaCl (рис. 1а), КНТ (рис. 1б), NaHCO<sub>3</sub> (рис. 1в) и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (рис. 1г).

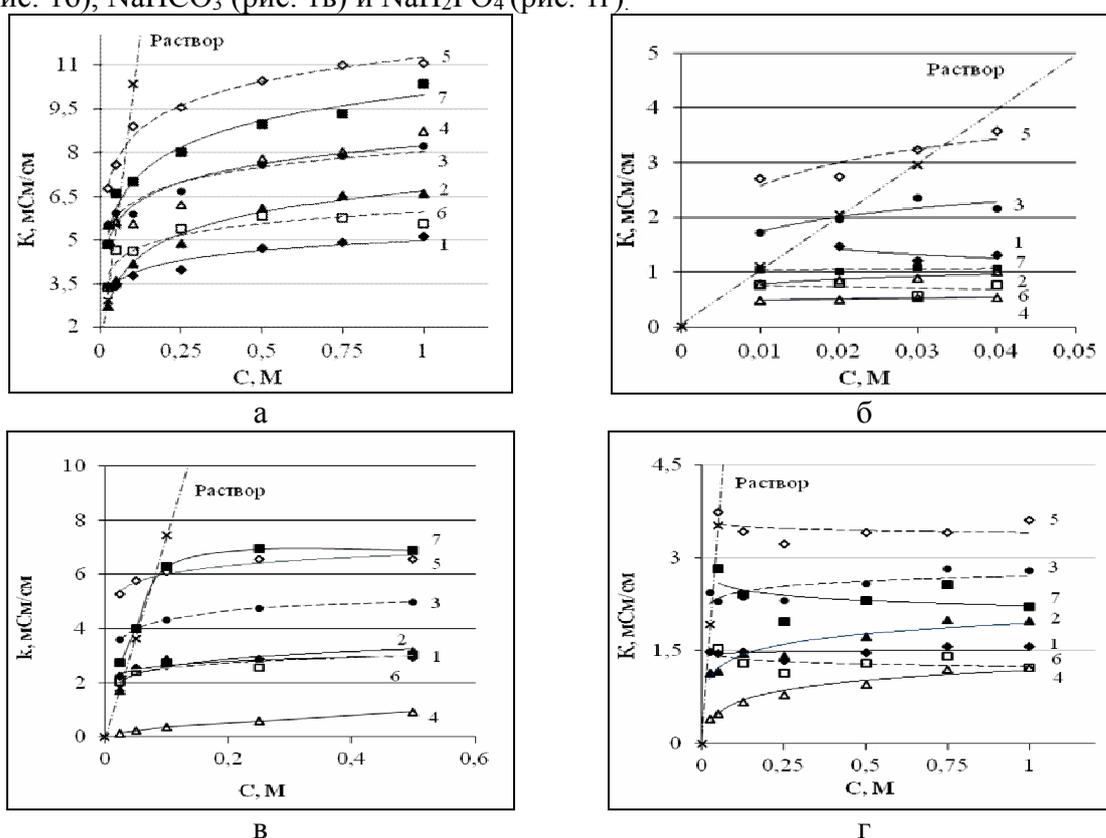


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворах NaCl (а), КНТ (б), NaHCO<sub>3</sub> (в) и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (г)  
1 - FTAM-E, 2 - MA-41, 3 - Ralex AMH-PES, 4 - MA-40, 5 - FTAM-EDI, 6 - AMX, 7 - AX

Анализ полученных данных показывает, что в области разбавленных растворов NaCl удельная электропроводность всех мембран быстро уменьшается с разбавлением раствора. В соответствии с микрогетерогенной моделью [11-12]

причиной является электронейтральный раствор, содержащийся в центральных частях крупных пор, и тождественный внешнему раствору. В области малых концентраций внешнего раствора низкая удельная электропроводность раствора в межгелевых промежутках обуславливает низкую проводимость мембраны в целом. С ростом концентрации раствора проводимость межгелевых промежутков возрастает, и они перестают лимитировать проводимость мембран.

Концентрационные зависимости электропроводности исследованных мембран в растворах КНТ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в значительной мере отличаются от наблюдаемых в растворах  $\text{NaCl}$ . Прежде всего, в растворах амфолитов имеет место снижения удельной электропроводности всех без исключения мембран по сравнению с раствором  $\text{NaCl}$ . Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что изменяется ход концентрационных зависимостей: в области разбавленных растворов электропроводность мембран снижается не столь заметно, как в случае  $\text{NaCl}$ , а для ряда мембран (особенно гомогенных) даже растёт с разбавлением раствора.

Увеличение электропроводности мембран в области разбавленных растворов имеет следующее объяснение [7]. При разбавлении внешнего раствора, который содержит однозарядные ионы амфолита, внутренний раствор мембраны обогащается двухзарядными ионами. Причиной роста доли двухзарядных ионов амфолита во внутреннем заряженном растворе, компенсирующем заряд фиксированных ионов в гелевой фазе мембраны, является изменение рН этого раствора. Оно вызвано доннановским эффектом [13]:  $\text{H}^+$  ионы, которые образуются в поровом растворе в результате реакций гидролиза, выталкиваются из мембраны как ко-ионы. Ионы гидроксила, образовавшиеся в реакциях гидролиза, взаимодействуют внутри мембраны с однозарядными анионами, образуя двухзарядные анионы. В результате удвоения заряда проводимость гелевой фазы мембраны растёт. С другой стороны, удельная электропроводность межгелевого раствора с разбавлением внешнего раствора снижается. В случае гомогенных мембран доминирует первый фактор (в связи с малой долей межгеля), и удельная электропроводность в целом растёт с разбавлением раствора. В случае гетерогенных мембран доминирует второй фактор (доля межгелевой фазы в таких мембранах составляет 0,17-0,25), и удельная электропроводность мембраны снижается с разбавлением раствора.

Чтобы сравнить проводимость материалов, из которых изготовлены мембраны, проанализируем найденные значения удельной электропроводности их гелевой фазы в растворах  $\text{NaCl}$  и амфолитов (табл. 3).

Таблица 3. Значения удельной электропроводности гелевой фазы исследованных мембран

Мембрана	$k_{\text{iso}}^{\text{NaCl}}$ мСм/см	$k_{\text{iso}}^{\text{КНТ}}$ мСм/см	$k_{\text{iso}}^{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$ мСм/см	$k_{\text{iso}}^{\text{NaHCO}_3}$ мСм/см
FTAM-EDI	8.2	3.2	3.47	6
FTAM-E	3.2	1.2	1.51	2.3
MA-40	5.2	0.4	0.26	0.1
MA-41	3.4	0.7	1.08	1.8
Ralex AMH-PES	5.5	1.9	2.27	4
AMX	4.4	0.9	1.57	2.3
AX	6.3	1.7	2.53	4

Как и следовало ожидать, наивысшую электропроводность гелевой фазы в растворе  $\text{NaCl}$  демонстрирует мембрана FTAM-EDI. По данным фирмы-

производителя эта мембрана содержит только четвертичные аммониевые основания, то есть те группы, которые не проявляют селективности по отношению к ионам хлора и другим однозарядным ионам. Поэтому можно предположить, что рекордные свойства этой мембраны обусловлены ее высокой обменной емкостью (таблица 2). Мембраны FTAM-E, MA-41 и AMX, обменная ёмкость которых невелика, обладают наиболее низкой проводимостью. Следует заметить, что гетерогенная мембрана MA-40 имеет более высокую электропроводность гелевой фазы, чем однородная мембрана AMX. Преимущество мембраны MA-40 обусловлено более высокой обменной ёмкостью и селективностью её вторичных и третичных аминогрупп к ионам хлора.

При переходе от NaCl к растворам амфолитов имеет место снижение электропроводности гелевой фазы мембран. В мембранах, которые в основном содержат четвертичные аммониевые группы (все мембраны, кроме MA-40) проводимость убывает в ряду: NaCl > NaHCO<sub>3</sub> > NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> > КНТ. В мембране MA-40, которая в основном содержит вторичные и третичные амины, электропроводность убывает в ряду: NaCl >> КНТ > NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> > NaHCO<sub>3</sub>.

Отношение удельных электропроводностей гелевой фазы мембраны в форме анионов амфолитов (i) и анионов Cl<sup>-</sup> можно представить в виде:

$$\frac{\bar{\kappa}_i}{\bar{\kappa}_{Cl^-}} \approx \frac{\sum z_i^2 \bar{D}_i \bar{c}_i}{z_{Cl^-}^2 \bar{D}_{Cl^-} \bar{c}_{Cl^-}} \approx \frac{\sum z_i^2 \bar{D}_i \bar{c}_i}{\bar{D}_{Cl^-} \bar{Q}_{Cl^-}},$$

где  $z_i$  – заряд противоиона;  $\bar{D}_i$  – коэффициент диффузии противоиона в гелевой фазе; произведение молярной концентрации подвижных противоионов на их заряд дает обменную емкость гелевой фазы:  $z_i \bar{c}_i = \bar{Q}$ . Чтобы выявить степень отличия в переносе мембраной противоиона амфолита по сравнению с ионом Cl<sup>-</sup>, нормируем значение  $\bar{\kappa}_i / \bar{\kappa}_{Cl^-}$  на отношение коэффициентов диффузии соответствующих противоионов в растворе ( $D_i / D_{Cl^-}$ ). Результаты такой обработки экспериментальных данных представлены в таблице 4. Используются следующие значения отношений коэффициентов диффузии ионов хлорида и амфолита в растворе [14,15]:

$$\frac{D_{Cl^-}}{D_{HT^-}} = 2,01, \quad \frac{D_{Cl^-}}{D_{H_2PO_4^-}} = 2,11, \quad \frac{D_{Cl^-}}{D_{HCO_3^-}} = 1,71.$$

Таблица 4. Величина  $\frac{\bar{\kappa}_i}{\bar{\kappa}_{Cl^-}} \frac{D_{Cl^-}}{D_i}$  для однозарядных ионов амфолитов

Мембрана	$\frac{\bar{\kappa}_{HT^-}}{\bar{\kappa}_{Cl^-}} \frac{D_{Cl^-}}{D_{HT^-}}$	$\frac{\bar{\kappa}_{H_2PO_4^-}}{\bar{\kappa}_{Cl^-}} \frac{D_{Cl^-}}{D_{H_2PO_4^-}}$	$\frac{\bar{\kappa}_{HCO_3^-}}{\bar{\kappa}_{Cl^-}} \frac{D_{Cl^-}}{D_{HCO_3^-}}$
FTAM-EDI	0.77	0.89	1.26
FTAM-E	0.74	1.00	1.24
MA-40	0.15	0.11	0.03
MA-41	0.41	0.67	0.91
Ralex AMH-PES	0.69	0.87	1.25
AMX	0.41	0.75	0.90
AX	0.54	0.85	1.09

Анализ полученных данных показывает, что в целом подвижность противоионов амфолитов в мембранах, которые в основном содержат четверичные аммониевые группы, уменьшается по сравнению с раствором, но это уменьшение не является катастрофическим. В таких мембранах «торможение» анионов амфолитов увеличивается с ростом размеров ионов: оно максимально для крупных гидротартрат-ионов, по-видимому, вследствие проявления ситового эффекта. В случае раствора  $\text{NaHCO}_3$  отношение  $\frac{\bar{k}_{\text{HCO}_3^-}}{\bar{k}_{\text{Cl}^-}} \frac{D_{\text{Cl}^-}}{D_{\text{HCO}_3^-}}$  близко к единице и даже

превышает её. Вероятнее всего, причиной является небольшой размер противоиона амфолита и более значительный, чем в других системах, вклад эффекта увеличения проводимости гелевой фазы вследствие трансформации части однозарядных противоионов в двухзарядные. «Торможение» анионов амфолитов в тех из мембран, которые могут содержать заметное количество вторичных и третичных аминов (МА-41, АМХ) проявляется сильнее, так как эти группы могут вступать в реакции обмена с амфолитами.

Наиболее низкой по отношению к амфолитам является транспортная способность мембраны МА-40, которая в основном содержит вторичные и третичные группы. Эффект усиливается при переходе от кислых растворов амфолитов КНТ (рН=4,1),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (рН=4,4) к щелочному раствору  $\text{NaHCO}_3$  (рН=8,4). Это может быть связано с тем, что вторичные и третичные группы приобретают положительный заряд (и способность к транспорту отрицательно заряженных противоионов) только в кислых (рН<4) растворах [16]. Другими словами, подщелачивание порового раствора ведёт к снижению обменной ёмкости мембран, содержащих вторичные и третичные амингруппы.

## Заключение

Гетерогенные мембраны FTAM-EDI и Ralex АМН-PES демонстрируют достаточно высокую удельную электропроводность в растворах  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , КНТ. Проводимость их гелевой фазы превышает измеренную в гомогенных мембранах АМХ, АХ.

При переходе от растворов  $\text{NaCl}$  к растворам амфолитов наиболее заметно снижается транспортная способность мембраны МА-40, которая в основном содержит вторичные и третичные группы. Среди причин, которые вероятнее всего приводят к снижению удельной электропроводности этой и других мембран, следует выделить химическое взаимодействие полярных групп амфолитов с вторичными и третичными группами, а также тот факт, что эти группы приобретают положительный заряд (и способность к транспорту отрицательно заряженных противоионов) только в достаточно кислых растворах.

Для формирования более глубокого представления о механизмах переноса амфолитов в ионообменных мембранах необходимо более детально рассмотреть ситовый эффект, возникающий при транспорте в мембране сильно гидратированных ионов, а также изучить возможные взаимодействия фиксированных групп мембран с полярными группами амфолитов и продуктами их гидролиза в поровом растворе.

## Список литературы

1. Huang Ch., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments // J. Mem. Sci. 2007. V. 288. P. 1-12.
2. Гетерогенные ионообменные мембраны. URL: [http://n-azot.ru/product.php?product=27 &lang = RU](http://n-azot.ru/product.php?product=27&lang=RU). Дата обращения: 06.02.2012.
3. Heterogenous ion-exchange membranes RALEX. URL: <http://www.mega.cz/heterogenous-ion-exchangemembranes-ralex.html>. Дата обращения: 06.02.2012.
4. Anion exchange membranes - fumatech GmbH. URL: <http://www.fumatech.com/EN/Products/fumasep/Ion-exchange-membranes>. Дата обращения: 06.02.2012.
5. Ion-exchange membranes NEOSEPTA. URL: <http://www.astom-corp.jp/en/en-main2-neosepta.html>. Дата обращения: 06.02.2012.
6. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. М.: Химия. 1980. 256с.
7. Письменная Н.Д., Белова Е.И., Никоненко В.В., Ларше К. Электропроводность катионо- и анионообменных мембран в растворах амфолитов // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 11. С. 1381-1387.
8. ГОСТ 17553-72. Мембраны ионообменные. Методы подготовки к испытанию. М.: Издательство стандартов, 1972. 4с.
9. ГОСТ 17552-72. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. М.: Издательство стандартов, 1972. 10 с.
10. Lteif R., Dammak L., Larchet C., Auclair B. Conductivité électrique membranaire: étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire // Europ. Polymer J. 1999. V. 35, No 7. P. 1187-1195
11. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 390 с.
12. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181-198.
13. Гельферих Ф. Иониты. М.: Иностран. лит., 1962. 490 с.
14. Добош Д., Электрохимические константы. М: Мир, 1980. 353 с.
15. Nebavsky A., Sarapulova V. Determination of hydrotartrate diffusion coefficient in infinitely dilute solution // Proceedings of the international conference "Ion transport in organic and inorganic membranes", May 28-June 2. Krasnodar. 2012. P. 142-145.
16. Грандберг И.И. Органическая химия. М.: Высш. школа, 1974. 416 с.

**Невакшенова Екатерина Евгеньевна** - аспирант, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (918) 3381694

**Коржова Елизавета Сергеевна** - студент, Кубанский государственный университет, Краснодар

**Письменная Наталия Дмитриевна** - профессор, Кубанский государственный университет, Краснодар

**Nevakshenova Ekaterina E.** - the post graduate student, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: [nevakshenova-ekaterina@yandex.ru](mailto:nevakshenova-ekaterina@yandex.ru)

**Korzhova Elizaveta S.** - student, Kuban State University, Krasnodar

**Pismenskaya Natalia D.** - professor, Kuban State University, Krasnodar