



УДК 543.545: 621.359.7

Нелинейный транспорт сорбита через ионообменные мембраны при электродиализе

Куценко А.Е., Аминов О. М, Шапошник В.А.

ФБГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 18.01.2015 г.

Многоатомный спирт сорбитол (сорбит) широко применяется в пищевой и фармацевтической промышленности в качестве заменителя сахара. В промышленности сорбит получают гидрированием D-глюкозы. На стадии очистки водного раствора сорбита возникает необходимость удаления натриевых солей из раствора. Электродиализ является наиболее эффективным методом деминерализации, поэтому задачей нашей работы было исследование закономерностей при электромиграции сорбита через ионообменные мембраны в широком интервале плотностей тока.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, электродиализ, сорбит, нелинейный транспорт, барьерный эффект, сопряженный транспорт, деминерализация.

Non linear transport of sorbitol in ion exchange membranes during electro dialysis

Kutsenko A.E., Aminov O.M., Shaposhnik V.A.

Voronezh State University; Voronezh.

Polyatomic alcohol sorbitol is widely used in food and pharmaceutical industry as a sugar substitute. In industry sorbitol is produced by hydrogenation of D-glucose. At the stage of purification of an aqueous solution of sorbitol is necessary to remove sodium salts from the solution. The most effective method of demineralization is electro dialysis. The purpose our work was researching of the regularities of the sorbitol electromigration through the ion exchange membrane in a wide range of current densities.

The obtained results show that the linear dependent of sorbitol fluxes from current density is kept until the limiting diffusion of current density. In case of exceeding limiting current density was registered the decreasing of the mannitol fluxes which was connected with a recharge of cations in anions and anions in cations on the boundary ion exchange membranes – electrolyte solution. Through the further increasing of current density it was observed the increasing of the mannitol fluxes as a results of the conjugating mannitol fluxes with hydrogen and hydroxyl ions. The best effect of demineralization of sorbitol was achieved with a slight excess of the limiting diffusion current density.

Keywords: ion exchange membranes, electro dialysis, sorbitol, nonlinear transport, barrier effect, conjugated transport, demineralization

Введение

Электродиализ с использованием ионообменных мембран получил широкое распространение в технологии очистки воды и органических веществ от примесей электролитов. Метод электродиализа основан на переносе ионов через

ионообменные мембрану под действием градиента электрического поля. Протекающий при этом постоянный ток переносит через мембраны ионизированные примеси минеральных компонентов. Электродиализаторы с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами образуют секции концентрирования, где происходит накопления электролитов, и секции обессоливания, в которых происходит уменьшение концентрации (деионизация).

Сорбит является амфолитом, хотя его принято рассматривать как слабую кислоту с pK 13.5 [1]. Известно, что многие амфолиты, такие как гидроксиды ряда металлов, например, цинка, алюминия, олова; аминокислоты в растворах превращаются в биполярные (диполярные) ионы или цвиттер-ионы, что делает возможным их перенос под действием электрического тока. Несмотря на то, что сорбит в свободном виде не переносится электрическим током, процессы, которые протекают при электродиализе, приводят к его сопряженному переносу с ионами. Известна работа [2] по исследованию переноса маннита, который, по своему составу аналогичен сорбиту, где показано, что поток маннита через мембрану возрастает с увеличением плотности тока, достигает максимума при плотности тока, превышающей предельный диффузионный ток. В этих условиях избыточный сверхпредельный ток через анионообменную мембрану переносят гидроксильные ионы, а через катионообменную – ионы водорода. Продукты диссоциации воды взаимодействуют с молекулами маннита с образованием у катионообменной мембраны отрицательно заряженного алкоголята маннита, а у анионообменной ионов оксония. Каждый из образовавшихся ионов мигрирует к противоположной границе секции обессоливания, где перезаряжается, что приводит к значительному уменьшению потока маннита через мембраны. Этот эффект, вызванный изменениями уровня pH вблизи ионообменных мембран в камере обессоливания при необратимой диссоциации воды, был назван барьерным [2-4].

Барьерный эффект наблюдается при электродиализе различных амфолитов, в том числе аминокислот, на примере которых были изучены многие характерные особенности электродиализа амфолитов. Так, например, барьерный эффект наблюдали при электромиграции аланина, валина и лейцина. Зависимость потоков аминокислот от плотности тока была получена в работе [3] и имела максимум, свидетельствующий о наличии барьерного эффекта. Аналогичные процессы наблюдали при электродиализе соли аммония [4].

Амфолиты могут находиться в зависимости от pH в виде катионов, анионов, молекул или биполярных ионов. Варьируя pH можно создавать условия для избирательной миграции амфолитов через катионообменную или анионообменную мембраны, а также условия для предотвращения электромиграции с целью отделения их от ионов сильных электролитов.

Целью нашей работы являлось исследование сопряженного транспорта шестиатомного спирта (сорбита) и минеральной соли (нитрата калия) через ионообменные мембраны при электродиализе. Метод электродиализа может быть эффективно применён в технологии очистки сорбита от минеральных примесей.

Эксперимент

Электродиализ проводили в семисекционном аппарате, с чередующимися гетерогенными анионообменными и катионообменными мембранами марок МА-41 и МК-40, изготовленными на предприятии ОАО «Щёкиноазот». Секции

электродиализатора были изготовлены из оргстекла, анод из платиновой проволоки, катод из нержавеющей стали.

Общая схема электродиализатора, в котором проводился эксперимент, представлена на рисунке 1. Для проведения процесса использовали гальваностатический режим с заданием постоянной силы тока. В качестве источника тока использовали стабилизированный блок питания фирмы «АКИП». Силу тока контролировали амперметром М 104. Электродиализ проводили в непрерывном проточном режиме. В качестве исследуемого раствора применяли 0.50 М раствор сорбита, содержащий минеральную примесь: 0.01 М NaCl. Раствор сорбита подавали в 4 секцию при скорости потока вдоль мембраны 0.017 см/с. В секции 2 и 6 секции подавали 0.25 М раствор KNO₃ с линейной скоростью 0.33 см/с. Более высокие концентрации растворов во 2 и 6 секциях были необходимы для предотвращения генерирования гидроксильных и водородных ионов на катионообменных и анионообменных мембранах, разделяющих 2, 3 и 5,6 секции [5,6]. В 1, 3,5, 7 секции подавали раствор KNO₃ с концентрацией 0.02 М для повышения электропроводности в начальной стадии процесса. Скорости потока в 1 и 7 секции составляли 0.050 см/с, в 3, 5 и 4 0.017 см/мин. Отбор проб для анализа осуществлялся из 3 и 4 секции.

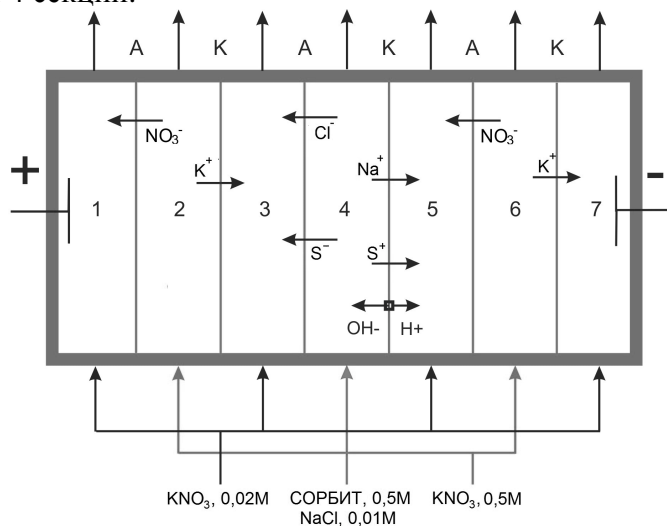


Рис. 1. Схема электродиализатора
(А – анионообменная мембрана, К – катионообменная мембрана)

Обсуждение результатов

Эксперименты, проведенные с чистым раствором сорбита, показали, что при данном электрическом режиме электродиализа его перенос через мембраны отсутствовал. В смеси с раствором сильного электролита возникал сопряженный транспорт с ионами натрия через катионообменную мембрану и ионом хлора через анионообменную мембрану. Массоперенос через мембраны количественно выражали потоками J

$$J_i = \frac{M}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

где M – число молей ионов перенесенных через мембрану, S – поверхность мембраны, τ – время, в течение которого проводили процесс. Полученные зависимости представлены на рисунках 3 и 4.

Предельная диффузионная плотность тока была рассчитана по уравнению

$$j_{lim} = \frac{z_i F D_i C_0}{(\bar{t}_i - t_i) \delta}, \quad (2)$$

где z_i - число зарядов иона, F - число Фарадея, D_i - коэффициент диффузии электролита, C_0 - начальная концентрация раствора, \bar{t}_i - число переноса противоположнона в мембране, t_i - число переноса того же иона в растворе, δ - толщина диффузионного пограничного слоя.

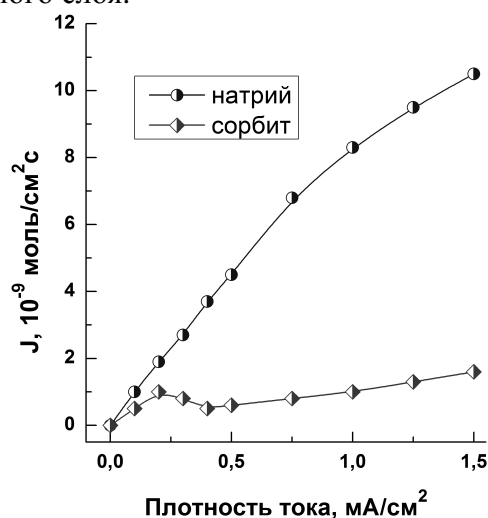


Рис. 2. Зависимость потоков ионов натрия и сорбита через катионообменную мембрану МК-40 от плотности тока

Толщину диффузионного пограничного слоя рассчитывали по уравнению

$$\delta = \Gamma \left(\frac{4}{3} \right)^3 \sqrt{\frac{3Ddh}{\bar{v}}}, \quad (3)$$

где Γ - гамма функция, d - межмембранное расстояние, h - длина пути в секции непрерывного проточного электродиализатора, \bar{v} - средняя линейная скорость подачи раствора в секцию электродиализатора [5]. Расчет толщины диффузионного пограничного слоя при линейной скорости подачи раствора 0.017 см/с для 0.01 моль/л раствора хлорида натрия дал величину 0.097 см. Подставляя рассчитанную толщину диффузионного пограничного слоя в уравнение (10) получили для раствора 0.01 моль/л хлористого натрия и катионообменной мембраны МК-40 величину предельной диффузионной плотности тока 0.255 мА/см².

Вплоть до предельной плотности тока увеличение потоков было близко к линейному, затем после достижения максимума потоки уменьшались до минимальных значений, после которых вследствие сопряженного транспорта сорбита с ионами водорода и натрия потоки увеличивались.

Снижение потоков по аналогии с ранее обнаруженным явлением при переносе маннита, аммония, аминокислот и этилентетрауксусной кислоты мы объяснили барьерным эффектом. Его причиной является необратимая диссоциация молекул воды на границе мембрана - раствор, приводящая к повышению рН в диффузионном пограничном слое у катионообменной мембраны в растворе секции 4 [5,6].

Аналогично барьерный эффект и сопряженный транспорт анионов сорбита происходил через анионообменную мембрану МА-41. При плотности тока менее

предельной диффузионной 0.29 mA/cm^2 зависимость поток от плотности тока близка к линейной, при ее превышении начинается процесс необратимой диссоциации воды, который приводит к образованию водородных ионов в диффузионном пограничном слое у анионообменной мембраны. В результате возникает барьерный эффект, приводящий к снижению потоков сорбита через анионообменную мембрану. При миграции гидроксильных ионов к межфазной поверхности, образованных при необратимой диссоциации молекул воды на границе катионообменной мембраны и раствора в секции 4, происходила нейтрализация водородных ионов и при дальнейшем увеличении плотности тока возникал сопряженный транспорт анионов сорбита с гидроксильными ионами и ионами хлора.

Рис. 3 показывает стадии транспорта сорбита из секции обессоливания 4. На первой стадии (1) при плотностях тока ниже предельных диффузионных через анионообменную мембрану сорбит (сорбитол) мигрирует в виде аниона сорбитата, а через катионообменную мембрану в виде катиона сорбития. Вторая стадия показывает реакцию необратимой диссоциации молекул воды на межфазной поверхности ионообменной мембраны. Схема (3) показывает барьерный эффект. На границе анионообменной мембраны и раствора после миграции гидроксильных ионов остаётся избыток водородных ионов, которые перезаряжают сорбитат в сорбитий, для которого анионообменная мембрана практически непроницаема. Соответственно, на границе катионообменной мембраны и раствора секции 4 после электромиграции водородных ионов через мембрану остаются гидроксильные ионы, которые перезаряжают катионы сорбития в анионы сорбитат

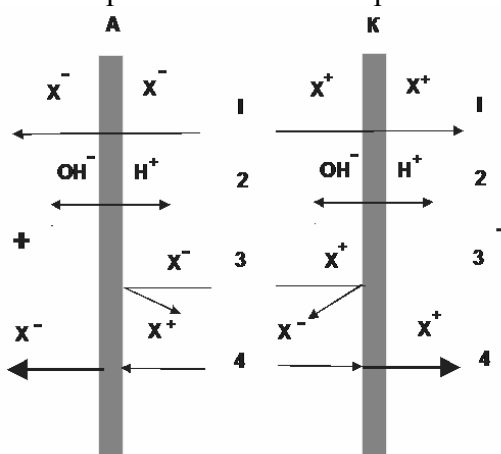


Рис. 3. Схема барьерного эффекта при электродиализе сорбита

Схема (4) демонстрирует сопряженный транспорт гидроксильных ионов с анионами сорбитата при повышении плотности тока и водородных ионов с катионами сорбития, приводящий к увеличению их потоков. В связи с задачей деминерализации сорбита для его дальнейшего применения в фармацевтической и пищевой промышленности.

Эффективность разделения компонентов принято выражать в виде отношения концентрации ионов к сорбиту в приемной секции и исходной секции, который по номенклатуре ИЮПАК называют коэффициентом разделения

$$S_C = \frac{C_1^c}{C_2^c} \cdot \frac{C_1^d}{C_2^d} \quad (4)$$

где S_C - коэффициент разделения, C^c - концентрации в секции концентрирования, C^d - концентрация в секции обессоливания.

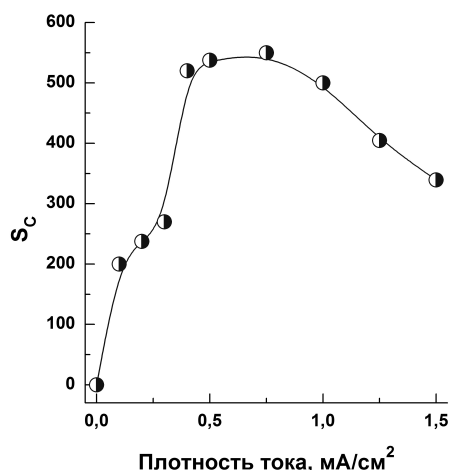


Рис. 6. Зависимость коэффициентов разделения хлорида и сорбита от плотности тока при электродиализе

Рис.6 показывает коэффициенты разделения хлорида и сорбита как функции плотности тока при электродиализе в гальваностатическом режиме. Их величины растут при увеличении плотности тока вплоть до предельной диффузионной плотности. Барьерный эффект несомненно способствует увеличению эффективности разделения, потому что он приводит к уменьшению потоков сорбита.

Заключение

Исследован транспорт сорбита через ионообменные мембраны при электродиализе с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Было установлено, что перенос сорбита через мембраны незначителен. При электродиализе смеси сорбита с солями сильного электролита возникает сопряженный транспорт, который приводит к линейному транспорту при малых плотностях тока, а при превышении предельных диффузионных тока сначала к барьерному эффекту, снижающему перенос сорбита, а при увеличении плотности тока к сопряженному транспорту молекул и ионов маннита с ионами сильного электролита. В результате проведенного исследования были найдены условия, при которых достигается наибольшая эффективность разделения. При плотностях тока значительно выше предельных имел место сопряженный транспорт молекул сорбитола с ионами, который снижал коэффициенты разделения. Наличие максимума зависимости коэффициента разделения от плотности тока должно быть учтено при разработке электромембранной технологии очистки многоатомных спиртов от сопутствующих минеральных компонентов.

Список литературы

1. Albert A., Sergeant E.P. Ionization Constants of Acids and Bases. Moscow, Khimiya, 1964. 179 p.
2. Войтович И.М., Шапошник В.А., Котов В.В. К вопросу об электродиализной очистке маннита // Теория и практика сорбционных процессов. 1976. № 11. С. 242-245.
3. Шапошник В.А., Селеменев В.Ф., Терентьева Н.В. и др. Барьерный эффект при электромиграции пролина и валина через ионообменные мембраны при

электродиализе // Ж. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 5. С. 1183-1185.

4. Аминов О.М., Шапошник В.А., Губа А.А. и др. Сопряженный транспорт ионов аммония с водородными и гидроксильными ионами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 65. С. 816-822.

5. Шапошник В.А., Козадерова О.А. Перенос водородных и гидроксильных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 870-875.

6. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 9. С. 1155-1159.

7. Sanchez V., Clifton M. Determination du transport de matiere par interferometric holographique dans un motif elementaire d'un electrodialyser // J.chim.phys. et phys.-chim.biol. 1980. V. 77. No 5. pp. 421-426

References

1. Albert A., Sergeant E.P. Ionization Constants of Acids and Bases. Moscow, Khimiya, 1964. 179 p.

2. Voytovich I.M., Shaposhnik V.A., Kotov V.V. Electrodialysis purification of mannitol, Teoriya i Praktika Sorption Processes, 1976, V. 11, pp. 106-109.

3. Shaposhnik V.A., Selemenev V.F., Terent'eva N.P. et al. Barrier effect during electromigration of proline and valine across ion exchange membranes by electrodiagnosis, Russian. J. of Appl. Chem., 1988, V. 61, No. 5, pp. 1183-1185.

4. Aminov O.M., Shaposhnik V.A., Guba A.A. et al. Sopryazhennyj transport ionov ammonija s vodorodnymi i gidroksil'nymi ionami [The conjugate transport Of ammonium ions with hydrogen and hydroxyl ions],

Sorbtsionnye i Khromatographicheskie protsessy, 2013, V. 13, No. 6, pp. 741-750.

5. Shaposhnik V.A., Kozaderova O.A. Transport of Hydrogen and Hydroxyl Ions through Ion Exchange Membranes under Ultralimiting Current Densities, Rus. J. Electrochem., 2012, V. 48, No. 8, pp. 870-875.

6. Shaposhnik V.A., Kastuychik A.S., Kozaderova O.A. Irreversible Dissociation of Water Molecules on the Ion – Exchange Membrane – Electrolyte Solution Interface in Electrodialysis, Rus. J. Electrochem., 2008, V. 44, No. 9, pp. 1073-1077.

7. Sanchez V., Clifton M. Determination du transport de matiere par interferometric holographique dans un motif elementaire d'un electrodialyser, J.chim.phys. et phys.-chim.biol. 1980, V. 77, No 5, pp. 421-426

Куценко Александра Евгеньевна – студентка кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Аминов Олег Максимович – аспирант химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Kutsenko Alexandra E. - student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; Voronezh.

Aminov Oleg M. – Graduate student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; Voronezh, e-mail: my-electronics@narod.ru.

Shaposhnik Vladimir A. – Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; Voronezh, e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com