



УДК 541.183

Разделение сульфато-хлоридных смесей электродиализом с анионообменными мембранами, сорбиравшими пектин

Котов В.В., Перегончая О.В.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 17.05.2015 г.

Предложена модель перехода разнозарядных противоионов через заряженную поверхность ионообменной мембраны, сорбиравшей полиэлектролит. На примере системы «анионообменная мембрана МА-40 – пектин – раствор смеси сульфатов и хлоридов» при электродиализе доказана адекватность предложенной модели. Установлено, что с понижением кислотности среды отношение чисел переноса сульфат / хлорид снижается. В щелочной среде, содержащей пектат, происходит обращение селективности в пользу однозарядного противоиона.

Ключевые слова: мембрана, пектин, степень ионизации, потенциальный барьер, разнозарядные ионы, числа переноса.

The separation of sulfate-chloride mixtures by electrodialysis with anion-exchange sorbed pectin membranes

Kotov V.V., Peregonchaya O.V.

Voronezh State Agricultural University, Voronezh

The sorption of polyelectrolytes on the surface of ion exchange membranes creates electrostatic potential barrier for migrating counterions. The sorption of containing carboxyl groups pectin on the surface of anion-exchange membranes leads to the redistribution of differently charged ions in the electrodialysis. The model of transition differently charged counterions through the charged surface of absorbed polyelectrolyte ion exchange membrane was offered. The adequacy of the proposed model in the process of electrodialysis using the system "anion-exchange membrane MA-40 – pectin - solution of sulphates and chlorides" has been proven. The ratio of transport numbers sulfate / chloride with decreasing pH is reduced. In alkaline containing pectat system the conversion of selectivity in favor of singly charged counterion was found.

Keywords: membrane, pectin, degree of ionization, potential barrier, differently charged ions, transport numbers.

Введение

Известно, что сорбирующиеся на поверхности ионообменных мембран органические электролиты создают электростатический потенциальный барьер для миграции в мембрану противоионов [1-4]. Причинами этого являются либо необменная сорбция поверхностно-активных веществ, либо, в случае полиэлектролитов, ориентация в сторону раствора не вступивших в ионный обмен функциональных групп молекул сорбата.

Одним из природных полиэлектролитов является пектин – карбоксилсодержащий полисахарид, в основе строения молекул которого лежат цепи полигалактуроновой кислоты с частично метоксилированными карбоксильными группами [5]. Важной характеристикой пектина, определяющей его свойства, является степень этерификации – отношение количества метоксилированных карбоксильных групп к их общему количеству. Ранее нами [6] показано, что сорбированный поверхностью анионообменных мембран МА-40 яблочный пектин при электродиализе сульфат-хлоридных растворов способствует перераспределению потоков через мембрану противоионов в пользу однозарядных хлорид-ионов относительно двухзарядных сульфат-ионов. Представляет интерес оценить величину потенциального барьера, вызывающего этот эффект. Для подобной оценки необходимо иметь модель, которая бы учитывала геометрические параметры системы, включающей сорбированные молекулы полиэлектролита и ионы, содержащиеся в контактирующем с мембраной растворе.

Теоретическая часть

Модель перехода противоиона через заряженную поверхность раздела «раствор - мембрана». Полиэлектролит сорбируется на мембране таким образом, что не все его функциональные группы вступают в ионообменное взаимодействие, а вступившие образуют активные центры с фиксированными ионами мембраны. Примем допущение о равномерном распределении фиксированных ионов в объеме мембраны. Тогда активные центры на поверхности мембраны должны быть расположены равномерно по углам квадратов [4, 7] (рис.1). После взаимодействия мембраны с сорбатом на промежутке между активными центрами в цепи полиэлектролита находится \bar{n} равноценных, но неравноудаленных от центра квадрата функциональных групп.

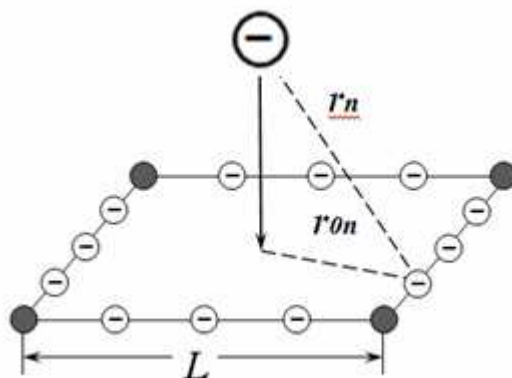


Рис. 1. Схема перехода противоиона \ominus через заряженную сорбированным полиэлектролитом поверхность мембраны: \bullet – активный центр, \ominus – функциональная группа полиэлектролита. r_n и r_{0n} – расстояние противоиона от заряженной группы в растворе и на поверхности мембраны соответственно, L – расстояние между активными центрами

Противоион, мигрирующий из раствора в мембрану, должен преодолевать отталкивающее действие одновременно заряженных функциональных групп сорбированного полиэлектролита. Точка перехода границы раздела раствора и мембраны лежит в центре квадрата, а ее расстояние до n -го одноименного заряда поверхности составляет r_{0n} (рис.1). Расстояние r_n между исходной точкой движения

противоиона и поверхностью должно быть равно либо «дебаевскому радиусу», либо половине расстояния между противоионами в растворе при их равномерном распределении. С использованием этих положений, зная величину \bar{n} , можно рассчитать значения r_n и r_{0n} .

В работах [4, 7] нами для расчета работы перехода противоиона через заряженную поверхность были использованы законы электростатики и свойство аддитивности электростатических взаимодействий. При этом применительно к пектинсодержащей системе нами взяты данные работы [8] в которой приведены структурные особенности мембраны МА-40, сорбирующей яблочный пектин. Из данных следует, что активные центры расположены на расстоянии $40.6 \cdot 10^{-10}$ м, а степень этерификации молекул пектина составляет 0.44. Определенная компьютерным моделированием длина элементарного звена пектина составила $6 \cdot 10^{-10}$ м, поэтому на расстоянии между активными центрами должно располагаться примерно 7 элементарных звеньев, причем, согласно величине степени этерификации, четыре из них содержат свободные карбоксильные группы, одна из которых взаимодействует с активным центром, а оставшиеся три ориентированы в раствор. При равномерном распределении свободных карбоксильных групп вдоль оси полиэлектролита между активными центрами одна из них будет расположена на половине расстояния между активными центрами $L/2$, а две других на расстоянии $L/4$. Поэтому величина \bar{n} будет равна 2 и энергия перехода границы раздела противоионом будет равна сумме двух интегралов:

$$W = n_1 \int_{r_{o1}}^{r_1} \frac{ze_1 e e_2}{\epsilon \epsilon_0 r^2} dr + n_2 \int_{r_{o2}}^{r_2} \frac{ze_1 e_2}{\epsilon \epsilon_0 r^2} dr, \quad (1)$$

где n_1 и n_2 – количество зарядов на поверхности, r_1 и r_2 – исходные расстояния противоиона от функциональных групп пектина, расположенных на разном расстоянии от активных центров. При неполной ионизации карбоксильных групп пектина величина их эффективного отрицательного заряда может быть рассчитана по ее степени ионизации кислотной формы пектина α и вычислена исходя из величины константы диссоциации $pK=4.06$ [8] для данного раствора. Расчет с привлечением схемы на рис. 1 показал, что n_1 и n_2 равны 4 и 8 соответственно, $r_{o1}=20.3 \cdot 10^{-10}$ м, $r_{o2}=22.7 \cdot 10^{-10}$ м. После интегрирования по уравнению (1) с использованием приведенных выше данных были рассчитаны величины W .

На рис. 2 показаны результаты расчета потенциальных барьеров при различных степенях ионизации функциональных групп пектина.

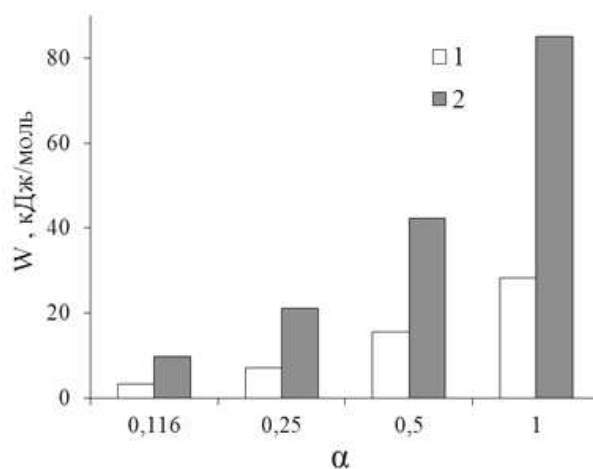


Рис. 2. Потенциальные барьеры при переходе одно- (1) и двухзарядных (2) противоионов через границу раздела раствор – мембрана. α – степень ионизации карбоксильных групп пектина

Данные расчета показывают, что при снижении степени ионизации карбоксильных групп пектина потенциальные барьеры, а также их разница для двух- и однозарядных ионов снижается, что позволяет предположить минимальную зарядовую селективность сорбирующей пектин мембраны в кислой среде и максимальную в щелочной, при полной ионизации карбоксильных групп.

Представляет интерес выявление максимальной концентрации электролитов при разделении смесей, когда сорбированный пектин не будет оказывать влияние на зарядовую селективность мембран. Для данной модели, потенциальный барьер перехода противоиона через одноименно заряженную поверхность равен нулю, если пределы интегрирования одинаковы [7]. Расчет концентраций ионов по величине среднего расстояния между ионами r_{01} и r_{02} для первого и второго слагаемого уравнения (1) показывает величины 0.209 и 0.142 моль/дм³. Определяющей величиной является большая из них, что соответствует максимальной концентрации, при которой еще возможно проявление зарядовой селективности.

При концентрации каждого из одно- и двухзарядного ионов в растворе, равной 0.025 ммоль-экв/дм³, с учетом равномерного распределения ионов в растворе, этот барьер составил для двухзарядного иона 85.1 кДж/моль, а для однозарядного 28.2 кДж/моль (рис. 2, $\alpha=1$). Аналогичный расчет с использованием величины «дебаевского радиуса», вычисленного в соответствии с теорией сильных электролитов [9], показал величины 59.5 и 119.0 кДж/моль, соответственно, для случая полной ионизации карбоксильных групп пектина. По-видимому, второй способ расчета менее адекватен используемой модели, так как соотношение барьеров составляет 1:2 и не зависит от концентрации.

Эксперимент

Проверка адекватности предложенной модели проведена при электромембранном разделении смесей электролитов. Электродиализ в 4-х секционном аппарате по методике, изложенной в работе [8] проводился при плотности тока 1 мА/см² в течение 1 часа для смеси растворов сульфатов и хлоридов с концентрацией каждого иона 0.025 ммоль-экв/дм³, содержащей 3 г/дм³ яблочного пектина или его солевой формы – пектата. Параллельно проводились опыты по электродиализу смесей электролитов той же концентрации, не содержащих пектин. По результатам анализа секции концентрирования рассчитывались числа переноса ионов в мембране по уравнению:

$$t = \frac{c \cdot V \cdot F}{i \cdot S \cdot \tau} \quad (2)$$

где c – концентрация иона, V – объем секции концентрирования, F – постоянная Фарадея, i – плотность тока, S – площадь мембраны, τ – время электродиализа.

Обсуждение результатов

Результаты электромембранного разделения ионов представлены на рис. 3. Из полученных данных следует, что в отсутствие пектина имеет место преимущественный перенос двухзарядных ионов относительно однозарядных, что соответствует селективности ионообменной основы мембраны [3]. Некоторое снижение зарядовой селективности при разделении смеси кислот, выражающееся в уменьшении отношения чисел переноса, связано с тем, что часть серосодержащих противоионов переносится в

виде однозарядных гидросульфат-ионов. При разделении смесей, не содержащих пектин, контролирующей стадией процесса является перенос противоионов в мембране.

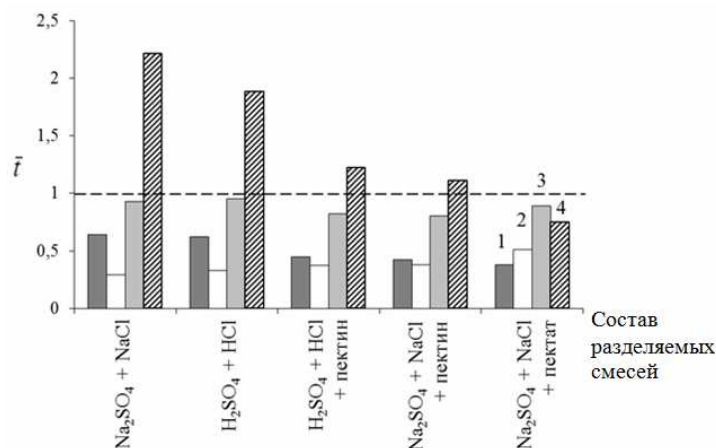


Рис. 3. Числа переноса \bar{t} сульфат-ионов (1), хлорид-ионов (2), а также суммарный массоперенос (3) и отношение чисел переноса $\bar{t}_{SO_4^{2-}}/\bar{t}_{Cl^-}$ (4) в мембране МА-40 при сорбции пектина и в его отсутствие.

Однако в условиях поверхностной сорбции пектина наблюдается снижение чисел переноса двухзарядных ионов и повышение переноса однозарядных, наиболее сильно проявляющееся при разделении смеси солей, в присутствии пектата. Это связано с повышением плотности отрицательного заряда поверхности, создаваемой сорбированным пектатом, и качественно соответствует представлениям предложенной модели переноса. Наиболее высокий потенциальный барьер характерен для случая, когда карбоксильные группы пектина полностью депротонированы (рис. 2). При этом, как показано на рис.3, происходит обращение зарядовой селективности в пользу однозарядных противоионов $\bar{t}_{SO_4^{2-}}/\bar{t}_{Cl^-} < 1$. Следует отметить также, что сорбция на мембране кислотной формы пектина способствует некоторому снижению общего массопереноса (рис.3), что связано с конкурирующим потоком гидроксид-ионов, генерирующихся при диссоциации воды в биполярном слое, образованном поверхностью мембраны с пектином [8]. Таким образом, при сорбции пектина на поверхности анионообменной мембраны контролирующей стадией процесса электромембранного разделения разнозарядных ионов является переход одноименно заряженной с противоионом границы раздела раствор – мембрана.

Следует сказать, что предложенная модель содержит ряд допущений – рассмотрение противоиона и функциональных групп полиэлектролита как точечных зарядов, равномерное распределение заряженных частиц в растворе и на поверхности раздела раствор - мембрана – и поэтому носит только качественный характер. Однако ее использование позволяет прогнозировать влияние различных факторов на эффективность разделения смесей разнозарядных противоионов при электродиализе с ионообменными мембранами.

Заключение

В заключение следует предположить, что при прочих равных условиях параметром, определяющим эффективность процесса электромембранного разделения

смесей разнозарядных ионов, будет степень этерификации пектина. Полностью этерифицированный сорбированный пектин не должен изменять селективные свойства мембран, а полностью дезетерифицированный должен вызывать максимальные потоки однозарядных противоионов относительно двухзарядных вследствие очень высокой плотности отрицательного заряда поверхности.

Список литературы

1. Tanaka Y. // *J. Membr. Sci.* 1981. Vol. 8. No 2. pp.115-127.
2. Sata T. // *J. Colloid Interface Sci.* 1973. Vol. 44, No 3. pp. 393-406.
3. Котов В.В., Перегончая О.В., Селеменев В.Ф. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. № 8. С. 1036-1038.
4. Котов В.В., Шапошник А.В. // *Коллоидный журнал*. 1984. Т. 46. № 6. С. 1116-1119.
5. Донченко Л. В. *Технология пектинов и пектинопродуктов*. М.: ДеЛи. 2000. 256 с.
6. Бодякина И.М., Котов В.В., Нетесова Г.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 4. С. 506-513.
7. Котов В.В., Перегончая О.В., Бодякина И.М. // «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ 2014) и Кинетика и динамика обменных процессов», сб.материалов XIV Междунар. конф., 9-14 октября 2014г. Воронеж: 2014. С. 169-171.
8. Бодякина И.М., Черняева М.А., Котов В.В. и др. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2012. Т. 2. № 4. С. 281-286.
9. Герасимов Я.И. *Курс физической химии*. Т.2. М.: Химия. 1973. 625с.

References

1. Tanaka Y., *J. Membr. Sci.*, 1981, Vol. 8, No 2, pp. 115-127.
2. Sata T., *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, Vol. 44, No 3, pp. 393-406.
3. Kotov V.V., Peregonchaya O.V., Selemenev V.F., *Electrochemistry*, 2002, Vol. 38, No 8, pp. 1036-1038.
4. Kotov V.V., Shaposhnik V.A., *Colloid J.*, 1984, V. 46, No 6, pp.1116-1119.
5. Donchenko L.V. *Technology of pectin and pectinproduct*. M.: DeLi. 2000. 256 p.
6. Bodyakina I.M., Kotov V.V., Netesova G.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 4, pp. 506-513.
7. Kotov V.V., Peregonchaya O.V., Bodyakina I.M., «Physico-chemical principles of ion-exchange and chromatographic processes (IONIT 2014) & Kinetics and dynamics of exchange processes», *Proceedings of the XIV International Conference*, Oct. 9-14, 2014, 2014, pp. 169-171.
8. Bodyakina I.M., Chernyaeva M.A., Kotov V.V. et al., *Membrane and membrane technology*, 2012, Vol. 2, No 4, pp. 281-286.
9. Gerasimov Y.I. *Course of physical chemistry*. Vol.2. M.: Chemistry. 1973. 625 p.

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

Перегончая Ольга Владимировна – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, тел. (473)253-76-78

Kotov Vladimir V. – Dr. Sci. in Chemistry, professor of chemistry department Voronezh State Agricultural University, Voronezh

Peregonchaya Olga V. – Ph. D. in Chemistry, associate professor of chemistry department Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: ovp177@yandex.ru