



УДК 542.816

Диализ щелочных почвенных экстрактов с использованием целлофановых мембран

Котов В.В., Ненахов Д.В., Стекольников К.Е., Перегончая О.В.

Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

Черняева М.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Аннотация

Методом контактной эталонной порометрии исследованы особенности структуры целлофановых мембран. Выявлено, что основная часть пор мембраны имеет наноразмеры. Диализом с использованием этих мембран достигнута достаточно высокая (более 60%) степень деминерализации щелочных почвенных экстрактов. Показано, что в процессе диализа происходит конверсия пиродифосфат-ионов в гидродифосфат-ионы

Ключевые слова: целлофановые мембраны, эталонная порометрия, диализ, степень деминерализации, конверсия

The method contact reference porometry investigates features of structure of cellophane membranes. It is revealed, that the basic part of a pores of a membrane has nanodimension. By a dialysis with use of these membranes it is reached high enough (more than 60 %) degree demineralization alkaline soil extracts. It is shown, that in the process of a dialysis there is a conversion of pyrophosphate-ions in gidropyrophosphat-ions

Введение

Мембранные методы являются эффективными приемами разделения компонентов жидких систем. В настоящее время эти методы широко используются для обработки многокомпонентных природных и технологических растворов: при кондиционировании воды, очистке биопрепаратов, конверсии электролитов и т.д. Протекающие при этом физико-химические процессы осложнены взаимодействием компонентов смесей с материалом мембран, в результате чего в реальном процессе разделительными свойствами обладает продукт этого взаимодействия. Особенно это относится к органосодержащим смесям, когда комбинированные электростатические и гидрофобные взаимодействия значительно изменяют свойства используемых мембран [1,2].

При выборе мембран важно знание не только их химической природы и состава разделяемых смесей, но и особенностей структурной организации

мембранного материала с выявлением элементарных путей массопереноса. Установление связи транспортных характеристик мембран со структурой позволяет проводить целенаправленный их выбор для конкретных технологических процессов.

Одной из задач при исследовании природных объектов является выделение и очистка гумусовых веществ - гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК). Традиционным методом получения этих препаратов является щелочная экстракция из почв смесью гидроксида и пирофосфата натрия с последующим подкислением экстракта серной или соляной кислотой до рН 1,5-2,0 [3]. При этом выпавшие в осадок ГК и оставшиеся в растворе ФК достаточно сильно загрязнены минеральными солями – сульфатами, хлоридами и пирофосфатами, что требует для очистки использования дополнительных стадий промывки (ГК) или сорбционных приемов (ФК). Сведения же об использовании мембран для очистки гумусовых веществ крайне немногочисленны и неконкретизированы.

Целью данной работы является выявление закономерностей массопереноса при диализе щелочных почвенных экстрактов. Представляется, что использование мембран должно способствовать получению ГК и ФК с пониженным содержанием неорганических примесей. При этом выявление закономерностей мембранного переноса фосфорсодержащих соединений имеет самостоятельный интерес, так как подобные вопросы мало изучены.

Эксперимент

Исходным природным объектом исследования были гумусовые вещества, выделенные из целинного чернозема выщелоченного. Навеска почвы обрабатывалась 0,1 М раствором пирофосфата натрия в 0,1 М растворе гидроксида натрия в массовом соотношении 1:5 в течение 24 часов. Далее полученная смесь центрифугировалась, центрифугат, представляющий собой щелочной экстракт гумусовых веществ, отделялся от твердой фазы и подвергался дальнейшему исследованию.

Разделение компонентов экстракта проводилось методом диализа с инертными целлофановыми мембранами. Материалом мембран является гидратцеллюлоза, полученная десульфурованием вискозы [4]. Структурные особенности используемых мембран были исследованы методом контактной эталонной порометрии путем измерения равновесной кривой относительно влагосодержания образца мембраны в комплекте с эталонным пористым образцом, для которого порометрическая кривая известна [5]. Образцы мембран были выполнены в виде дисков диаметром 20 мм. Использование нескольких эталонов позволило исследовать интервал размеров пор от 1 до 10^5 нм. Сначала гравиметрически определялось исходное влагосодержание мембраны, а затем исследуемые образцы помещались между двумя эталонами с известным распределением пор по радиусам и проводилась сушка. После испарения определенного количества жидкости и установления капиллярного равновесия образцы взвешивались, рассчитывалось текущее значение влагосодержания и с помощью порометрической кривой эталонов определялась величина радиуса пор, соответствующих данному влагосодержанию. Определения повторялись до полного высушивания образца и по полученным данным строились порометрические кривые в координатах V_i - $\lg r$ (интегральная) и dV_i - $d\lg r$ (дифференциальная), где V_i -текущее влагосодержание, r - радиус пор.

Мембранный массоперенос при диализе щелочных экстрактов исследовался в аппарате, схема которого показана на рис. 1.

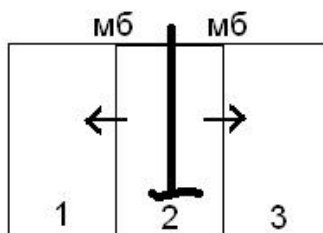


Рис.1. Схема диализатора. Мб- целлофановые мембраны. 1-3 – секции аппарата

Средняя секция диализатора 2 имела объем 110 см^3 , боковые 1 и 3 – по 45 см^3 . рабочая поверхность мембран, разделяющих секции, составляла $46,5 \text{ см}^2$ (общая площадь 93 см^2). Диализ проводился следующим образом. В среднюю секцию, снабженную мешалкой, заливались 90 мл исследуемого щелочного экстракта, а в боковые – по 45 мл дистиллированной воды. Растворы секций 1 и 3 каждые 15 минут сливались, и секции снова заполнялись дистиллированной водой. Растворы препаратов, образовавшиеся в боковых секциях в течение 30 минут, объединялись, и далее методом потенциометрического титрования $0,1 \text{ М}$ раствором HCl с использованием цифрового рН-метра – рН-150 проводился их анализ. Параллельно в секции 2 проводилось измерение значений рН. По полученным данным строились кривые титрования, а по проявляющимся на них скачкам рассчитывалось содержание протоноакцепторных компонентов растворов. Кроме того, проводился анализ исходных щелочных растворов. Потоки ионов через мембраны ($\text{моль}/\text{м}^2\text{с}$) рассчитывались из аналитических данных. Степень деминерализации определялась как отношение количества молей фосфорсодержащих ионов, перенесенных через мембрану, к их исходному количеству.

Обсуждение результатов

На рис.2 показаны интегральная (2а) и дифференциальная (2б) порометрические кривые целлофановой мембраны. На интегральной кривой достаточно четко выделяются три участка с различным наклоном, соответствующим различной интенсивности удаления воды из мембраны, а на дифференциальной проявляются соответствующие максимумы. Наличие нескольких максимумов в области $\lg r$ от 1 до 2 указывает на полидисперсность мембраны, однако четко выделяется самый высокий и преобладающий, соответствующий величине $\lg r 1,05$, откуда $r = 11 \text{ нм}$. Это указывает на наличие в мембране достаточного количества элементарных путей массопереноса, имеющих наноразмеры. Три более низких максимума имеют величины $\lg r 1,2; ,7$ и $2,0$ (r соответственно $16,50$ и 100 нм). Эти величины, а также расчет количества воды, заполняющей отмеченные поры, составляющего более половины (55%) от максимального влагосодержания, позволяет отнести исследуемую мембрану к типичным наноструктурам.

Представляет интерес выявление распределения воды по элементам структуры исследуемой мембраны. Элементарное звено гидрата целлюлозы соответствует формуле

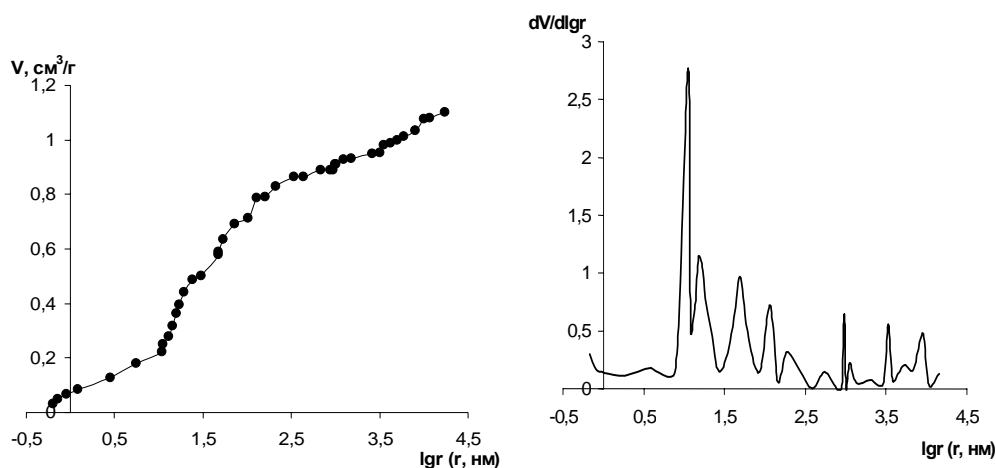


Рис.2. Порометрические кривые целлофановой мембраны, а-интегральная кривая, б-дифференциальная

$C_6H_{10}O_5$ с массой 162 Да. Расчет из данных порометрии показал, что на каждое элементарное звено максимально набухшей мембраны приходится 10, а в порах наноразмеров и более мелких 7 молекул воды. При этом после удаления основной массы воды из нанопор в мембране остается только по 2 наиболее прочно связанных молекулы воды на элементарное звено.

Выявленные особенности целлофановой мембраны позволяют прогнозировать эффективный массоперенос через нее низкомолекулярных веществ при разделении их с высокомолекулярными или с коллоидными частицами. Известно, что ГК имеют достаточно высокую молекулярную массу 13-26 тыс. Да [3], и гуматы, содержащиеся в щелочных экстрактах, должны задерживаться данной мембраной. ФК характеризуются гораздо более низкой молекулярной массой и в принципе могут участвовать в мембранном массопереносе. Однако большое количество функциональных групп в молекулах ФК способствует ассоциации за счет образования водородных связей, что должно препятствовать их мембранному переносу. На рис. 3 показано изменение рН в исследуемом щелочном экстракте (ретентат, кривая 1) и в пермеатах (кривая 2) в течение мембранного процесса. Различие в ходе кривых, по-видимому, связано с тем, что при удалении части пирофосфат-ионов из ретентата вследствие усиливающегося их гидролиза происходит образование гидропирофосфат-ионов:

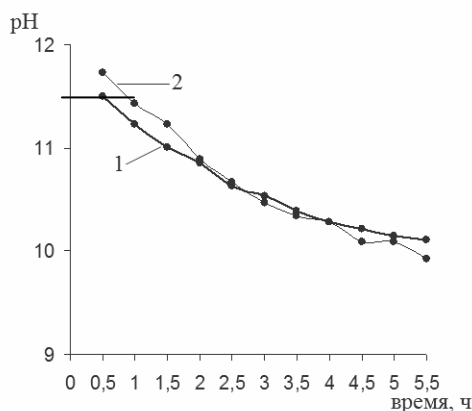
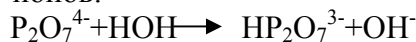


Рис.3. Изменение рН в щелочном экстракте-ретентате (кривая 1) и в пермеатах (кривая 2) в процессе диализа

Поэтому параллельно с пирофосфат-ионами через мембрану начинают переноситься гидропирофосфат-ионы, что приводит к снижению pH пермеатов. Гидроксид-ионы при этом могут вступать в реакции с компонентами ретентата, что также должно способствовать протеканию процесса гидролиза пирофосфат-ионов.

На рис.4 показаны типичные кривые титрования пермеатов, образованных при диализе щелочного экстракта. На интегральных кривых (рис.4а) имеется по два выраженных скачка, соответствующих образованию ионов гидропирофосфата в области pH 7,5-8,0 и дигидропирофосфата в области pH 4,3-4,8. Скачок, соответствующий окончанию титрования гидроксид-ионов, практически не выражен. Анализ полученных зависимостей позволяет выявить следующее. При титровании смеси гидроксида и пирофосфата натрия раствором сильной кислоты проходят следующие последовательные реакции:

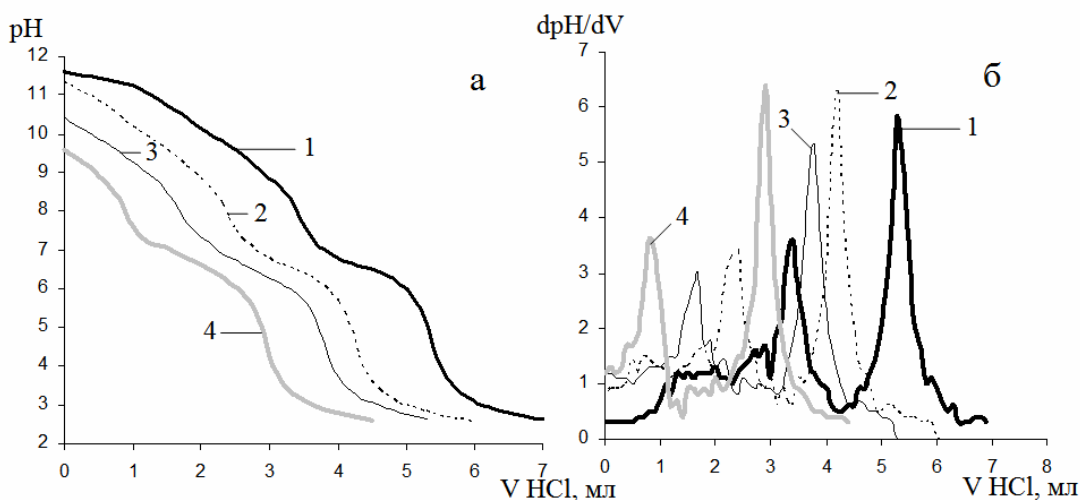
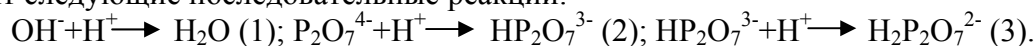


Рис.4. Кривые титрования пермеатов образованных при диализе щелочного экстракта, за время: 1-0,5 ч, 2-1 ч, 3-1,5 ч, 4-2 ч; а-интегральные б-дифференциальные кривые

Силовые показатели пирофосфорной кислоты составляют 2,86 на второй, 6,6 на третьей и 9,25 на четвертой ступени [6]. Согласно теории титрования многоосновных кислот [7] pH в точке эквивалентности при протонировании пирофосфат-иона должен быть равен $(6,6+9,25)/2=7,92$, а гидропирофосфат-иона: $(2,86+6,6)/2=4,73$. Скачки на экспериментальных кривых (рис.4) соответствуют этим данным. Объем раствора кислоты, пошедшей на титрование гидропирофосфата до дигидропирофосфата четко определяется по разнице между максимумами на дифференциальных кривых (рис.4б). Такой же объем расходуется на титрование пирофосфата до гидропирофосфата. Объем же титранта на нейтрализацию гидроксид-ионов может быть найден вычитанием этого объема из объема, пошедшего на титрование до точки эквивалентности при образовании в растворе гидропирофосфат-ионов.

В случае, когда в пермеате отсутствуют свободные гидроксид-ионы, pH титруемой смеси определяется либо гидролизом пирофосфат-ионов, либо составом буферной смеси пирофосфат-гидропирофосфат. Расчет по известной формуле для pH гидролиза [7] показывает, что в интервале концентраций от 0,01 до 0,1 М pH гидролиза пирофосфат-иона составляет 10,62-11,12, следовательно при pH ниже этих величин раствор представляет собой буферную смесь. В этом случае до pH 7,5-8,0 при титровании протонируются пирофосфат-ионы, а до pH 4-5 – гидропирофосфат-

ионы. В этом случае объем титранта, пошедшего на протонирование пирофосфат-иона, может быть определен по первому скачку титрования, а гидропирофосфат-иона вычитанием этого объема из разницы объемов между двумя скачками титрования.

Обращает на себя внимание постепенное смещение скачков титрования в сторону меньших объемов титранта и начальных точек титрования с течением процесса диализа (рис.4). Это связано с постепенным повышением степени деминерализации экстрактов, а также с изменением качественного состава пермеатов.

По полученным данным были рассчитаны потоки веществ через мембрану (рис.5).

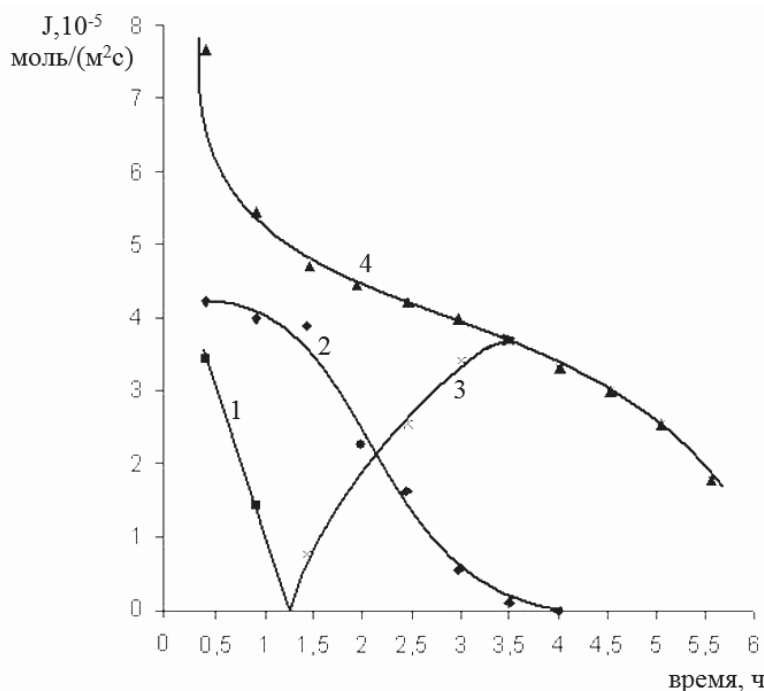


Рис.5. Потоки ионов через мембрану в процессе диализа экстракта
1- OH^- ; 2- $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$; 3- $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$; 4- сумма

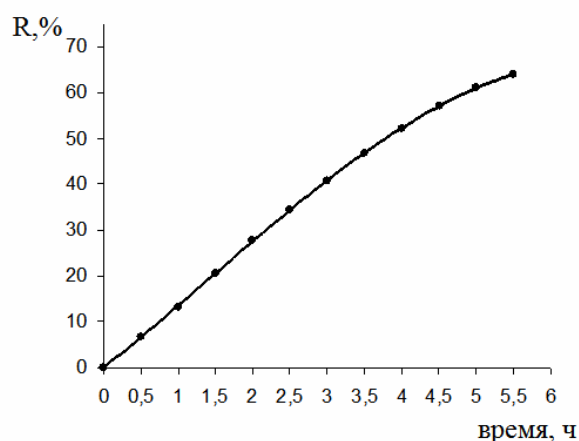


Рис.6. Изменение степени деминерализации (R) почвенного экстракта от фосфорсодержащих ионов в процессе диализа

В начале процесса диализа проходит совместный перенос через мембрану гидроксид- и пирофосфат-ионов. При этом через 1-1,5 часа наблюдается перенос

только фосфорсодержащих ионов (кривые 2 и 3). На конечной стадии процесса поток переносимых ионов достаточно резко снижается вследствие достижения значительной степени деминерализации экстракта. Предварительный анализ исходного щелочного раствора показал содержание в нем пирофосфата натрия 0,112 моль/л. При расчете степени деминерализации было учтено, что количество пирофосфата в экстракте составило $0,112 \cdot 0,09 = 0,0101$ моль.

Количество пирофосфат- и гидропирофосфат-ионов, перенесенных через мембрану в пермеаты, составило 0,00646 моль, а степень деминерализации $(1 - 0,00646/0,0101) \cdot 100 = 64\%$ (рис.6).

Оценка возможного переноса через мембрану гуматов и фульватов проводилась по светопоглощению пермеатов на фотоколориметре КФК-2. Было выявлено, что все пермеаты при длинах волн 465 и 665 нм были оптически прозрачны, что показало отсутствие в них гумусовых веществ. По видимому, эти соединения образуют в растворе достаточно крупные ассоциаты наноразмеров, соизмеримые с величиной больших транспортных каналов мембран или даже превосходящие ее.

Таким образом, целлофановые мембраны могут быть применены для эффективной деминерализации щелочных почвенных экстрактов без потерь гумусовых веществ.

Список литературы

1. Sata T. Transport properties of ion-exchange membranes which adsorbed of exchanged surface active agent // KolloidZ. And Z. Dolymer.-1971,-Vol.243, №2. S. 154-159.
2. Котов В.В., Шапошник В.А. Перенос разновалентных ионов через ионитовые мембраны при электродиализе в присутствии поверхностно-активных веществ // Колл. Журнал – 1984.-Т. 46, №6, - с. 1116-1119.
3. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник. – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: изд.-во МГУ, 1992.-400 с.
4. Химический энциклопедический словарь. - М.: «Советская энциклопедия».1983.-792 с.
5. Вольфович Ю.М. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран. Электрохимия 1984, Т20 №5 656-664 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967.-392 с.
7. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1973.-504 с.