



УДК 542.16

Выделение этиленгликоля из его водно-солевых растворов

Бутырская Е.В., Белякова Н.В., Шапошник В.А.,
Рожкова М.В., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Предложен метод выделения этиленгликоля из водно-солевых растворов диализом с ионообменными мембранами, основанный на эффекте Доннана. Диализ проводили в непрерывном и периодическом режимах. Установлено, что периодический режим диализа для целей извлечения этиленгликоля из его водно-солевых растворов является более эффективным.

Ключевые слова: диализ с ионообменными мембранами, водно-солевой раствор этиленгликоля, эффект Доннана, компьютерное моделирование, механизм транспорта

The dialysis with the Ion-exchanger membranes was used for extraction of ethyleneglycol from water-saline solution. The separation was based on the Donnan effect. The experiment was performed for continuous and periodic condition. It is installed that periodic mode for purpose of the extraction of ethyleneglycol from water-saline solutions is more efficient.

Keywords: dialysis with the Ion-exchanger membranes, the ethyleneglycol water-saline solution, the Donnan effect, computer simulation, mechanism of the transport

Введение

Этиленгликоль (ЭГ) применяется в химической, текстильной, автомобильной, электротехнической промышленности. Из него синтезируют полиэфирные волокна, также этиленгликоль широко используется в антифризах[1]. В процессе его применения образуются сточные воды, сброс которых без предварительно обезвреживания недопустим, так как этиленгликоль является токсичным веществом. Существуют различные методы очистки подобных сточных вод, предполагающие разрушение токсичных органических веществ. К ним относят, например, озонирование, обработка электрическим током. Однако этиленгликоль представляет собой ценное органическое вещество, поэтому имеет смысл извлечь его из сточных вод с целью повторного применения. Задачей данной работы является разработка метода его выделения из сточных вод с целью дальнейшего использования. В настоящее время для извлечения этиленгликоля используются различные методы: сорбция активными углями, ионообменная обработка, электродиализ и диализ. Первые два имеют недостатки, связанные с использованием большого количества химических реактивов при регенерации углей и ионитов. При электродиализе потери очищаемого от минеральных примесей этиленгликоля достаточно велики за счет его

диффузионного и электроосмотического переноса через ионообменные мембраны. Альтернативой электродиализа может стать диализ через полупроницаемые мембраны, так как с его помощью тоже можно разделять электролиты и неэлектролиты.

Предлагаемый в работе метод разделения электролитов и неэлектролитов диализом с ионообменными мембранами основан на явлении Доннана, вследствие которого электролит при малых его концентрациях через мембрану не переносится, а перенос же неэлектролита возможен при его произвольных концентрациях [4]. Этот вывод следует из анализа выражения потока электролита через мембрану, полученного с использованием уравнения Доннана. Поток электролита через ионообменную мембрану в случае, когда мембрана разделяет раствор электролита и растворитель, определяется по формуле:

$$J \approx \frac{\bar{D}}{X} \frac{c^n}{\delta} \quad (1)$$

$\bar{D}$ - коэффициент диффузии электролита в мембране, X - концентрация фиксированных ионов в мембране, c - концентрация электролита в исходном растворе, δ - толщина мембраны, $n=2$ для однородной мембраны, $n < 2$ для неоднородной мембраны. Принимая значения $\bar{D}=10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; $n=1,37$; $X=5 \text{ моль/л}$; $\delta=0,06 \text{ см}$, характерные для ионообменных мембран, получаем, что для концентрации электролита $c=0,01$ значение $J=7,3 \times 10^{-13} \text{ моль/см}^2\text{с}$. Таким образом, при $c < 0,01$, электролит в пермеате не должен обнаруживаться.

Эксперимент

Эксперимент проводили в специально сконструированной трехкамерной ячейке (рис.1), изготовленной из стекла. Ячейка снабжена рубашкой для термостатирования. Между камерами помещали ионообменные мембраны. Герметизацию ячейки и ее крепление осуществляли с помощью стягивающего приспособления. Растворы интенсивно перемешивали посредством винтовых мешалок, соединенных фрикционной передачей с электромотором. В данном эксперименте использовались катионообменные и анионообменные мембраны на основе сополимеров стирола и дивинилбензола марок МК-40 и МА-41.

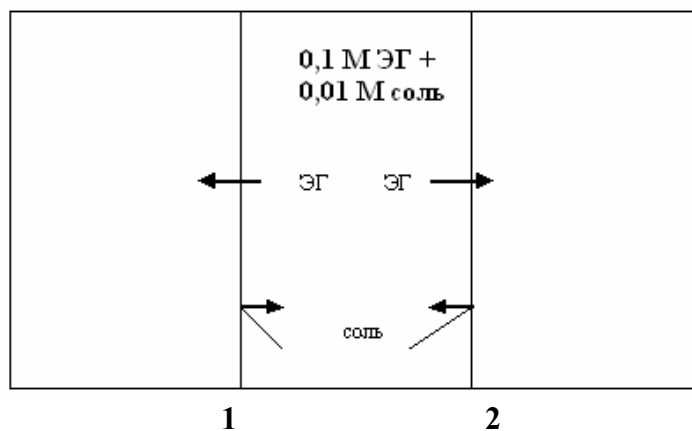
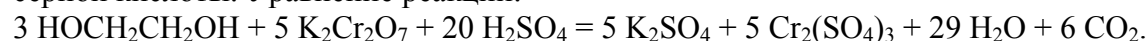
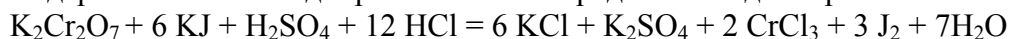


Рис.1. Ячейка для проведения диализа
1,2 – ионообменные мембраны

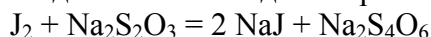
Изучение зависимости характеристик разделения от концентраций ЭГ и соли в разделяемом растворе при диализе в двухкамерной ячейке [2,3] показало, что рациональными концентрациями для проведения диализа являются 0,1 М ЭГ и 0,01 М раствор соли. Постановка эксперимента заключалась в следующем: в центральную секцию ячейки заполняли раствором, содержащим 0,1 М ЭГ и 0,01 М раствор соли или смесей солей (предварительно доведенный до 25⁰С), приемные секции заполняли дистиллированной водой. Одновременно включали секундомер и винтовые стеклянные мешалки, с помощью которых растворы в секциях интенсивно перемешивали. Диализ осуществляли в периодическом режиме, пермеат анализировали через каждые пятнадцать минут, поскольку ранее показано, что в течение первых пятнадцати минут поток этиленгликоля максимален, а затем начинает снижаться [2,3]. Затем из приемных секций пермеат сливали, и приемные секции вновь заполняли дистиллированной водой. В ходе эксперимента было выполнено 8 циклов. Концентрацию этиленгликоля в приемных секциях определяли редоксметрическим титрованием. Определение этиленгликоля основано на его окислении избытком дихромата калия в присутствии концентрированной серной кислоты. Уравнение реакции:



Содержание избытка дихромата калия определили иодометрически:



Выделившийся йод оттитровывали раствором тиосульфата натрия;



Контроль ионов натрия и калия осуществляли методом фотометрии пламени. Предел обнаружения ионов натрия методом фотометрии пламени составляет $2 \cdot 10^{-5}$ М или $4,6 \cdot 10^{-7}$ г/мл; этиленгликоля $-6,4 \cdot 10^{-4}$ М, или $4,0 \cdot 10^{-15}$ г/мл.

Для исключения ионного обмена мембраны 1 и 2 переводились в ионные формы, соответствующие виду минеральной соли (табл.1). В случае отсутствия ионного обмена вследствие доннановского исключения ($c=0,01\text{M}$) электролит через мембраны 1 и 2 не переносится.

Таблица 1. Диализуемые растворы, тип и ионная форма мембран

№	Диализуемый раствор	Мембрана 1		Мембрана 2	
		Тип	форма	Тип	форма
1	0,1 М ЭГ + 0,01М Na ₂ SO ₄	МК-40	Na	МК-40	Na
2	0,1 М ЭГ + 0,01М Na ₂ SO ₄	МК-40	Na	МА-41	SO ₄ ²⁻
3	0,1 М ЭГ + 0,01М Na ₂ SO ₄	МА-41	SO ₄ ²⁻	МА-41	SO ₄ ²⁻
4	0,1 М ЭГ + 0,01М KNO ₃	МК-40	K	МА-41	NO ₃ ⁻
5	0,1 М ЭГ + 0,01М KNO ₃	МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻
6	0,1 М ЭГ + 0,01М KNO ₃	МК-40	K	МК-40	K
7	0,1 М ЭГ + 0,01М KNO ₃ +0,01 NaNO ₃	МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻

Обсуждение результатов

Эксперимент показал, что для всех случаев, представленных в табл. 1, электролит в пермеате не обнаруживается, что обусловлено, как указано во введении (1), доннановским исключением электролита.

Плотность потока ЭГ (Табл.2) , характеризующую скорость его переноса через мембраны 1 и 2, рассчитали по формуле:

$$J = \frac{C V}{S t} \quad (2),$$

где J - плотность потока, моль/см²с ; C - концентрация ЭГ в приемной секции диализатора, M ; S - рабочая площадь мембраны см² , t – время, прошедшее от начала эксперимента до отбора пробы .

Из табл. 2 видно, что максимальная плотность потока этиленгликоля наблюдается при диализе через ионообменные мембраны МК-40 в К форме и МА-41 в NO₃ форме.

Для оценки эффективности процесса рассчитали степень извлечения этиленгликоля по формуле:

$$R = \frac{V_1 + V_2}{V_0} \times 100\% \quad (3),$$

где v_1 - суммарное за 8 циклов число молей этиленгликоля в приемной секции 1 ; v_2 - суммарное за 8 циклов число молей этиленгликоля в приемной секции 2; v_0 - число молей этиленгликоля в исходной секции до начала разделения.

На рис. 3 представлена зависимость степени извлечения этиленгликоля из раствора, содержащего ЭГ и один электролит (№№ 1 – 6, Табл.2). Из кривых видно, что наибольшая степень извлечения наблюдается при диализе через ионообменные мембраны МК-40 в К- форме (№6 табл.2) , наименьшая соответствует случаю 1 табл.2, когда обе мембраны находятся в Na форме. Это объясняется тем, что большие однозарядные ионы уменьшают вязкость воды , в то время , как ион Na ее увеличивает [5] . Уменьшение вязкости носит название «отрицательной» гидратации, именно это явление ответственно за больший перенос этиленгликоля через ионообменную мембрану МК-40 в К- форме .

На рис 4. представлена зависимость степени извлечения этиленгликоля из его водно-солевого раствора, содержащего 2 типа электролита. Видно, что и в этом случае диализ протекает интенсивно. За 2 часа через мембрану переносится более 60% ЭГ.

Сравнение результатов периодического и непрерывного режимов диализа представлено на рис 5. Из графика видно, что при непрерывном режиме за два часа диализа из центральной секции переносится около 20% ЭГ, а при периодическом режиме – более 60%. . Это объясняется тем, что при периодическом режиме, сливание пермеата и заполнение приемной секции дистиллированной водой обеспечивает увеличение градиента концентрации – движущей силы диализа. Таким образом, диализ в периодическом режиме является наиболее эффективным для целей извлечения этиленгликоля.

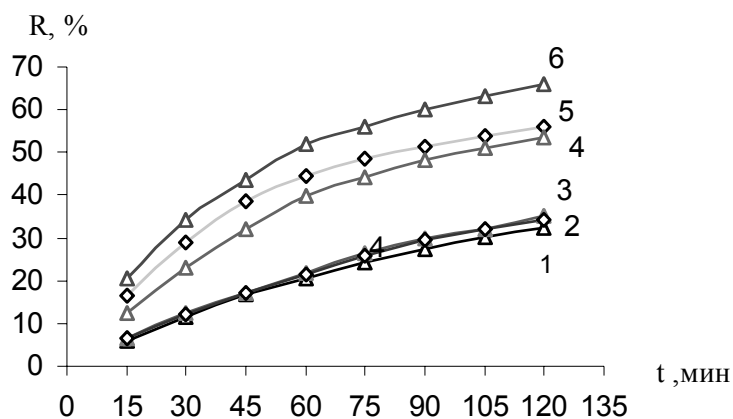


Рис 3. Зависимость степени извлечения ЭГ от времени диализа 0,1 М ЭГ+ 0,01 М соль через ионообменные мембраны (периодический режим диализа).
Нумерация 1 – 6 на рисунке соответствует случаям 1 – 6 табл.2

Таблица 2. Суммарная плотность потока этиленгликоля

Мембраны		Диали- раствор зубый	J, 10 ⁻⁸ моль/см ² · с							
			Номер цикла							
1	2		1	2	3	4	5	6	7	8
МК-40, К форма	МК-40, К форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М KNO ₃	10,7	7,2	4,85	4,38	3,13	2,07	1,64	1,43
МК-40, К-форма	МА-41 форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М KNO ₃	8,63	6,49	5,03	2,47	2,13	1,55	1,23	1,09
МА-41, NO ₃ - форма,	МА-41, NO ₃ -форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М KNO ₃	6,53	5,53	4,76	4,07	2,29	2,09	1,5	1,29
МА-41, NO ₃ - форма,	МА-41, NO ₃ -форма	0,1 М ЭГ +0,01М KNO ₃ + 0,01М NaNO ₃	7,85	5,91	5,17	4,28	3,65	3,07	2,40	1,39
МА-41, SO ₄ -форма	МА-41, SO ₄ -форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,39	3,12	2,51	2,42	2,39	1,77	1,51	1,5
МА-41, SO ₄ -форма	МК-40, Na-форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,71	2,95	2,56	2,33	2,24	1,97	1,37	1,17
МК-40, Na-форма	МК-40, Na-форма	0,1 М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,07	3,03	2,61	2,08	1,92	1,62	1,4	0,74

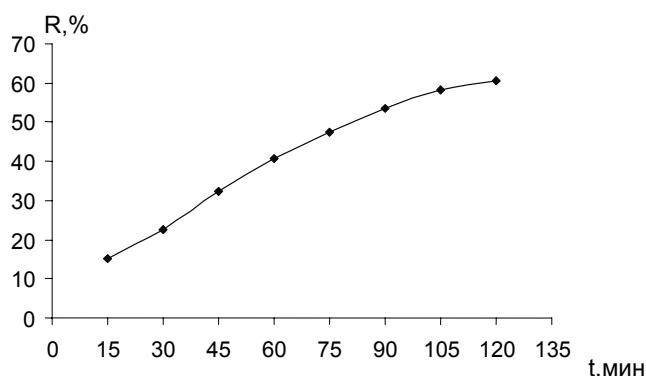


Рис 4. Зависимость степени извлечения этиленгликоля от времени диализа при диализе раствора 0,1М ЭГ + 0,01 NaNO₃ + 0,01 KNO₃, ионообменные мембраны 1 и 2 – МА-41, NO₃ – форма

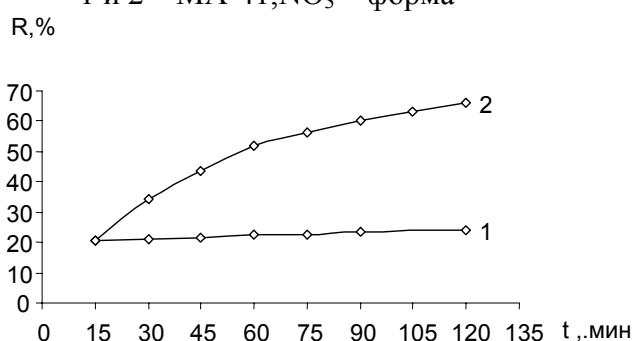


Рис 5. Зависимость степени извлечения этиленгликоля от времени диализа :
1 - Непрерывный режим диализа раствора, содержащего 0,1 М ЭГ и 0,01KNO₃ 2 - Периодический режим диализа раствора, содержащего 0,1 М ЭГ и 0,01KNO₃ Мембрана 1- МК-40, К - форма, мембрана 2- МК-40, К –форма.

Для объяснения влияния ионной формы мембраны на величины потоков выполнили компьютерное моделирование репрезентативных фрагментов и ИК-спектров водного, водно-солевого растворов ЭГ и систем ЭГ+ ионообменная мембрана + 15 молекул воды. Рассчитаны репрезентативные фрагменты мембран МК-40 в натриевой и калиевой форме, также МА-41 в NO₃ форме. Расчет проводился методом Хартри-Фока в базе 6-31G с использованием программы Gaussian03. Оптимизированные структуры мембраны МК-40 в натриевой и калиевой формах представлены на рис 6.

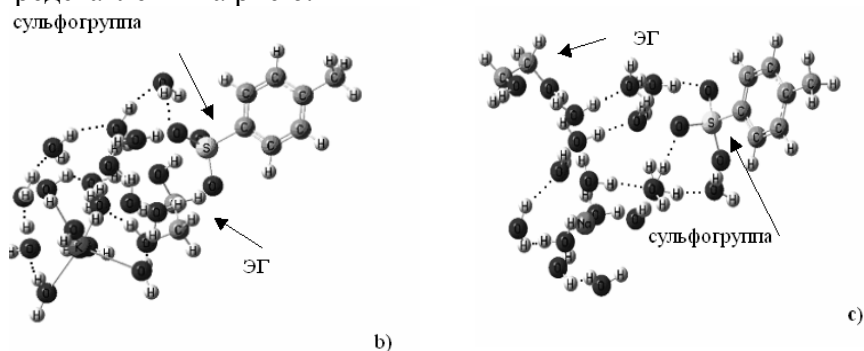


Рис. 6. Оптимизированные структуры– а) ЭГ -15 молекул воды - триметилфениламмоний, б) ЭГ -15 молекул воды - толуолсульфонат калия, в) ЭГ - 15 молекул воды - толуолсульфонат натрия

Анализ структурных изменений в ряду жидкая вода → водный раствор ЭГ → водно-солевой раствор ЭГ → ЭГ+ионообменная мембрана, выполненный на основе анализа их репрезентативных фрагментов, показал последовательное увеличение разрушения сетки водородных связей в данных системах. Это выражается в увеличении длин водородных мостиков и в уменьшении угла О-Н...О от 180 до 140 при переходе от предыдущего члена ряда к последующему (известно, что наиболее прочная водородная связь имеет место в структурах, где водородный мостик линейен, в жидкой воде угол $O-H\cdots O$ близок к 180°). Это обусловлено разрыхляющим действием этиленгликоля и ионообменной мембраны на структуру воды.

Для элементарного транспортного акта молекулы ЭГ в водном растворе необходимо разорвать водородную связь между молекулой ЭГ и молекулами ее гидратной воды, в ионообменной мембране необходимо дополнительно преодолеть ион-дипольное притяжение молекулы ЭГ к фиксированному и подвижному ионам мембраны. Сумма энергий разрыва самой слабой из этих водородных связей и энергии ион-дипольного взаимодействия может быть принята за энергию активации самодиффузии ЭГ в водном (водно-солевом растворе, ионообменной мембране):

$$E_A = \varepsilon_H + E_{\text{ион-дип}} \quad (4)$$

Расчет энергий водородных связей ε_H проводили по формуле:

$$\varepsilon_H = 62,5 \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right), \quad (5),$$

где ν_0 (см^{-1}) - частота колебаний свободной гидроксильной группы,

$\Delta\nu$ - смещение частоты колебаний гидроксильной группы при образовании водородной связи, рассчитанное методом компьютерного моделирования.

Расчет энергии ион-дипольного взаимодействия проводили по формуле:

$$E_{\text{ион-дип}} = \frac{q \cdot d}{\varepsilon \cdot R^2} \cos \Theta \quad (4),$$

где q – заряд фиксированного (подвижного) иона, d – дипольный момент молекулы этиленгликоля, ε – диэлектрическая проницаемость среды, R – расстояние между центром массы молекулы этиленгликоля и фиксированным (подвижным) ионом мембраны, Θ – угол между радиус вектором дипольного момента молекулы этиленгликоля и радиус-вектором фиксированного (подвижного) иона.

Таблица 3. Теоретические частоты колебаний ОН группы молекулы ЭГ и энергии активации транспорта ЭГ(ккал/моль) в исследованных системах

№	Структура	ν , см^{-1}	E_H	$E_{\text{ион-дип}}$	E_a
1	ЭГ – 9 молекул воды	3449	4,25		4,25
2	ЭГ – 9 молекул воды – Na ⁺	3477	3,76	0,43	4,19
3	ЭГ – 9 молекул воды – K ⁺	3496	3,43	0,68	4,11
4	ЭГ – 15 молекул воды – толуолсульфонат натрия	3495	3,47	0,30	3,77
5	ЭГ – 15 молекул воды – толуолсульфонат калия	3531	2,85	0,26	3,11
6	ЭГ – 15 молекул воды – бензилтриметиламмоний NO ₃ ⁻	3508	3,24	0,24	3,48

В таб. 3. представлены рассчитанные по формуле (4) энергии активации транспорта этиленгликоля в исследованных системах. Из таблицы 3 видно, что наименьшая энергия активации транспорта ЭГ имеет место для ионообменной мембраны МК-40 в К форме, следовательно при диализе через данную мембрану поток этиленгликоля при диализе будет наиболее интенсивным. Рассчитанные энергии активации правильно объясняют зависимость величин плотностей диффузионных потоков ЭГ от типа и ионной формы мембраны.

Список литературы.

1. Справочник проектировщика . М.: Стройиздат, 1981. 638 с.
2. Рожкова М.В , Рожкова А.Г. , Бутырская Е.В. // Журн. Аналит. Химии. 2007. Т . 62. №8. С.790 – 796.
3. Рожкова М.В , Рожкова А.Г. , Бутырская Е.В., Шапошник В.А. // Журн. Физич. Химии, 2007. Т. 81. №3. с. 482-487.
4. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во иностр. лит. 1962. – 490 с.
5. Самойлов О.Я. . Структура водных растворов электролитов – М.: Изд . АН СССР, 1957. – 142 с.
6. Хванг С.Т. , Каммермейер К. Мембранные процессы разделения : Пер с англ. М.: Химия. 1981 .-464с.

Бутырская Елена Васильевна – д.х.н., проф. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, тел. (4732) 20-89-32 e-mail: bev5105@yandex.ru

Butyrskaya Elena V. - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University;

Белякова Наталья Васильевна – студент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета

Belyakova Natalya V. - student Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; tel.: (4732)208-932

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел. (4732) 20-89-32

Shaposhnik Vladimir A. - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; Email: sh@sh.vrn.ru

Рожкова Маргарита Васильевна – к.х.н., доц. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета

Rozhkova Margarita V. - assistant professor Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University;

Селеменев Владимир Федорович - профессор, зав. кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета; тел. (4732)208-362

Selemenov Vladimir F. - professor, Head of Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; tel.: (4732)208-932; common@chem.vsu.ru