



УДК 621.359.7:541.183

Электромассоперенос в системе «анионообменная мембрана – пектинсодержащий раствор хлороводородной кислоты»

Котов В.В.¹, Бодякина И.М.¹, Нетесова Г.А.¹, Селеменев В.Ф.²

¹Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж

²Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 11.02.2013 г.

Аннотация

При исследовании электромассопереноса в системе «анионообменная мембрана – пектинсодержащий раствор хлороводородной кислоты» показана принципиальная возможность 80 %-ной регенерации кислоты при содержании пектина в деионизируемом растворе не более 0.3 %. Предложена модель, объясняющая явления, проходящие у поверхности анионообменных мембран при электродиализе пектинсодержащих растворов.

Ключевые слова: анионообменная мембрана, пектин, хлороводородная кислота, электродиализ, регенерация, выход по току

It has investigated electromass transfer in system «anionexchange membrane – pectincontain solution hydrochloric acid». It has showed possibility in principle regeneration 80% hydrochloric acid in the presence of pectin in deionized solution no more than 0.3%. It has proposed model which explain effects on surface anionexchange membranes by electrodyalisis pectincontain solution hydrochloric acid.

Keywords: pectin, hydrochloric acid, anionexchange membrane, electrodyalisis, regeneration, efficiency by current

Введение

Пектины – полисахариды, в основе строения молекул которых лежат цепи полигалактуроновой кислоты, часть карбоксильных групп которой метоксилирована, а некоторое количество гидроксогрупп ацетилировано. Вследствие комбинированного ионообменного и донорно-акцепторного взаимодействия с ионами тяжелых металлов и радионуклидами пектины являются активными детоксикантами организма человека [1].

Пектин извлекают из отходов растительной продукции (яблочных выжимок, свекловичного жома и других объектов) кислотной экстракцией с последующим осаждением этанолом [1]. Однако образование кислотосодержащего спиртового раствора вызывает значительные трудности при последующей регенерации спирта и потери кислоты, что требует совершенствования методов выделения пектина. Одним из таких методов является нейтрализация кислотного экстракта с последующей ультра- и диафильтрацией и концентрированием [2]. Недостатками

этого метода являются безвозвратные потери кислоты и загрязнение солями окружающей среды. Представляется, что отмеченные недостатки могут быть минимизированы применением электродиализа с ионообменными мембранами для обработки кислотосодержащего пектинового экстракта.

Следует, однако, сказать, что полиэлектролиты, и в частности пектины, способны сорбироваться на ионообменных мембранах, что влечет за собой изменение исходных транспортных и структурных характеристик мембран [3, 4]. Кроме того, в зависимости от особенностей пектинсодержащего сырья и условий кислотной экстракции, содержание пектина в экстрактах может колебаться. Однако известно [5], что пектины способны к структурообразованию, интенсивность которого возрастает с повышением концентрации раствора, что также должно влиять на массоперенос в электромембранной системе. Вследствие отмеченных особенностей представляется необходимым предварительное исследование влияния не только электрических параметров, но и концентрации пектина на показатели при электродиализе содержащих его растворов. При этом одной из важнейших экологических задач является выявление условий регенерации хлороводородной кислоты для повторного ее использования.

Целью работы было исследование электромассопереноса в системе «анионообменная мембрана – пектинсодержащий раствор хлороводородной кислоты» и выявление влияния параметров процесса на степень регенерации кислоты.

Эксперимент

В работе использованы анионообменные мембраны МА-40, катионообменные мембраны МК-40; яблочный пектин с молекулярной массой 30.3кDa, а также его модельные растворы с концентрацией от 0.2 до 1.0 % в 0.05 М хлороводородной кислоте.

Электродиализ растворов проходил в четырёхсекционном аппарате (рис. 1).

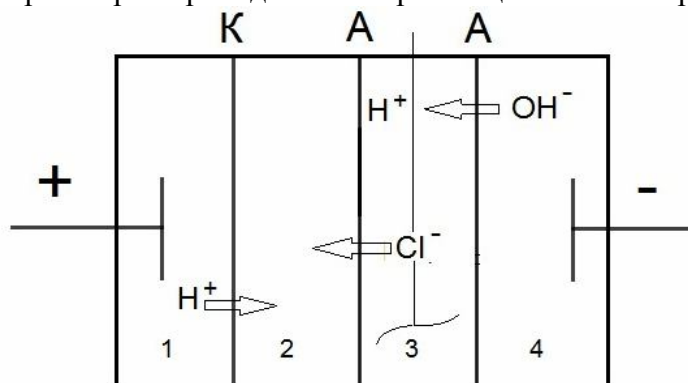


Рис. 1. Схема электродиализатора. К – катионообменная, А – анионообменные мембраны; 1 - 4 – секции аппарата

Рабочая площадь мембран составляла 30.8 см^2 , расстояние между ними 2.9 см, объём секций 100 см^3 . Исследуемый раствор помещали в секцию деионизации 3 аппарата, а другие секции заполнялись: 1 – 0.01 М раствором серной кислоты, 2 (концентрирования) – дистиллированной водой, 4 – 0.01 М раствором гидроксида натрия. Катионообменная мембрана, разделяющая секции 1 и 2,

находилась в H^+ -форме, анионообменные: между секциями 2 и 3 в Cl^- -форме, а между секциями 3 и 4 – OH^- -форме.

Электродиализ проводили при перемешивании раствора в секции деионизации 3 в гальваностатическом режиме в течение 1 часа. Рабочая плотность тока ($1 - 5 \text{ mA/cm}^2$) задавалась амперметром и контролировалась с помощью включенного в цепь медного кулономера. На аноде генерировались ионы водорода, которые переносились через катионообменную мембрану в секцию концентрирования 2, где образовывали хлороводородную кислоту с переносимыми из секции деионизации через анионообменную мембрану хлор-ионами. Одновременно генерируемые на катоде гидроксид-ионы переносились из катодной секции 4 через другую анионообменную мембрану в секцию деионизации, где нейтрализовывались ионами водорода. Образовавшиеся после опытов растворы смесей пектина и хлороводородной кислоты анализировались методом алкалометрического потенциометрического титрования с использованием функции Грана [6] для определения точки конца титрования хлороводородной кислоты и начала титрования пектина. Опыты проводились в 3-х кратной повторности. По результатам анализа растворов секции концентрирования рассчитывали выход по току HCl (η) по уравнению:

$$\eta = \frac{C \cdot V \cdot F}{i \cdot S \cdot \tau} \quad (1)$$

где C – концентрация кислоты в секции; V – объём секции аппарата; F – постоянная Фарадея, i – плотность тока; S – рабочая площадь мембраны; τ – время опыта. Относительное стандартное отклонение при определении выхода по току было в пределах 2.5 – 3.1 %.

Степень регенерации кислоты рассчитывалась как отношение её конечной концентрации в секции концентрирования к исходной концентрации в секции деионизации.

Обсуждение результатов

На рис. 2 показаны зависимости концентрации хлороводородной кислоты в секции концентрирования при различном содержании пектина в растворе. Обращает на себя внимание значительное отличие хода кривых изменения концентрации HCl при содержании пектина 0.2 и 0.3 % (кривые 1, 2) и при 0.5 и 1.0 % (кривые 3, 4). При относительно низком содержании пектина в деионизируемом растворе наблюдается практически линейное возрастание концентрации HCl в секции концентрирования вплоть до плотности тока 4 mA/cm^2 . В то же время линейность зависимости при содержании пектина 0.5% сохраняется только до 3, а 1.0 % – до 2 mA/cm^2 . Дальнейшее снижение прироста концентрации HCl в секции концентрирования и степени ее регенерации связано с достижением предельной плотности тока, которая, в свою очередь, зависит от вязкости раствора в секции деионизации.

В работе [5] нами выявлено экспоненциальное повышение вязкости растворов яблочного пектина с увеличением концентрации его раствора. Известно, что подвижность ионов в растворах, а следовательно, коэффициент диффузии, обратно пропорциональны их вязкости [7]. Поэтому в простейшем выражении для предельной плотности тока

$$i_{np} = \frac{D \cdot F \cdot C}{\delta \left(\bar{t} - t \right)}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии электролита, C – его концентрация, F – число Фарадея, δ – толщина диффузионного слоя, \bar{t} и t – соответственно числа переноса противоположнона в мембране и растворе именно коэффициент диффузии в первую очередь определяет величину i_{np} . Влияние других показателей на величину предельного тока не столь однозначно и требует специального исследования.

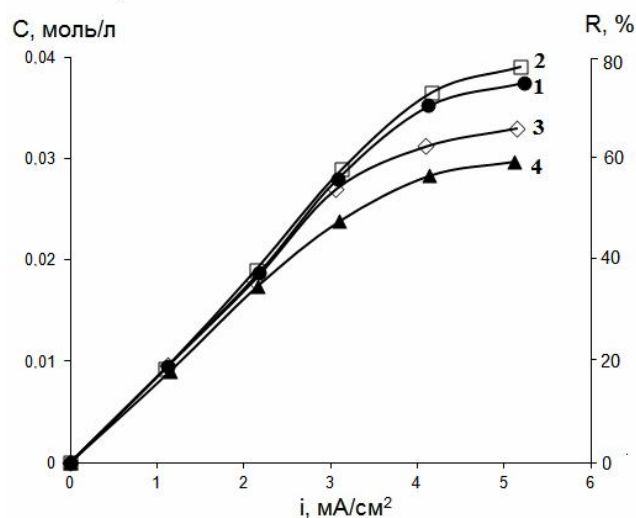


Рис. 2. Влияние плотности тока (i) на содержание хлороводородной кислоты в секции концентрирования (C) и степень ее регенерации (R). Концентрация пектина в деионизируемом растворе, %: 1 – 0.2, 2 – 0.3, 3 – 0.5, 4 – 1.0

В работе [5] показано также, что при общем повышении вязкости раствора пектина с увеличением его концентрации при содержании пектина более 0.3 % резко повышается интенсивность процесса структурообразования. Взаимное расположение кривых на рис. 2 соответствует этим данным. Это же подтверждается изменением выхода по току хлороводородной кислоты (рис. 3).

Перегибы на кривых $\eta - C$ как раз соответствует интервалу концентраций пектина в деионизируемом растворе 0.3 – 0.4 %. При этом скачки выхода по току тем более явны, чем выше плотность тока.

Полученные результаты связаны с особенностями протекания процессов в исследуемой электромембранной системе. Рассмотрим явления, проходящие у поверхности мембран, ограничивающих секцию деионизации, и соответствующую модель (рис. 4). Из массы раствора секции деионизации полианионы пектина мигрируют, а молекулы диффундируют в сторону анода к поверхности мембраны мб1 (рис. 4), где происходит индуцированная электрическим полем дополнительная диссоциация карбоксильных групп [8]. Полианионы пектина вследствие больших размеров не переносятся через мембрану, а образуют у поверхности биполярный слой, в котором проходит известный эффект дополнительной диссоциации воды [9]. Образующиеся гидроксид-ионы совместно с хлор-ионами переносятся через мембрану в сторону анода в секцию концентрирования, частично нейтрализуя ионы водорода, переносимые из анодной секции, что выражается в понижении величины выхода по току (рис.3) по сравнению с известными числами переноса противоположнона в мембране [10]. При этом движущиеся в сторону катода ионы водорода частично

протонируют полианионы, а частично нейтрализуются гидроксид-ионами, переносимыми из катодной секции.

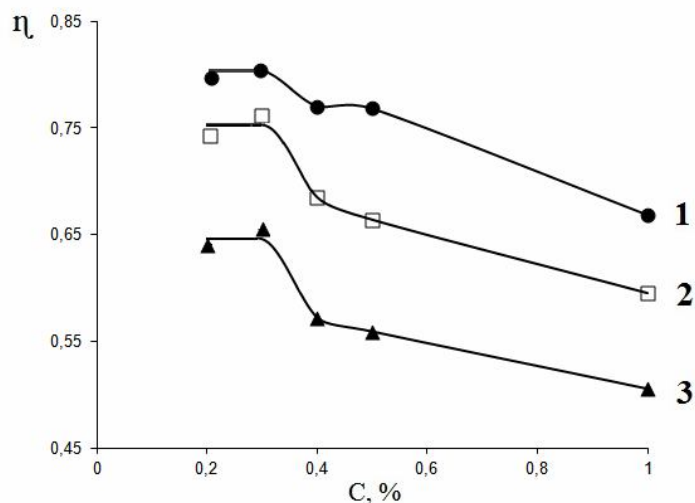


Рис. 3. Зависимости выхода по току (η) хлороводородной кислоты от содержания пектина в секции деионизации (C). Плотность тока, mA/cm^2 :

1 – 3; 2 – 4; 3 – 5

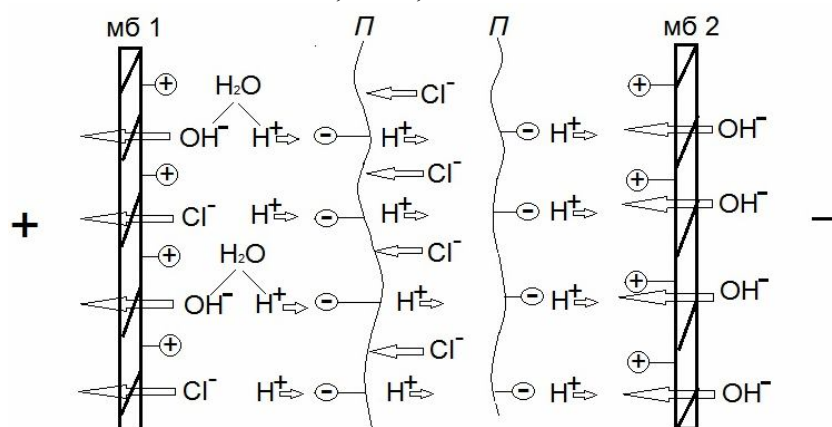


Рис. 4. Явления, происходящие у поверхностей мембран, ограничивающих секцию деионизации. П – полианионы пектина

Диффундирующие к поверхности мембраны, разделяющей секции деионизации и катодную (рис. 4, мб 2), молекулы пектина взаимодействуют с гидроксид-ионами, переносимыми из катодной секции, а полианионы сразу же протонируются ионами водорода, мигрирующими в растворе секции деионизации в сторону катода. Вследствие этого биполярный слой у поверхности мембраны не образуется, а имеет место лишь молекулярная сорбция.

Представления о явлениях проходящих в примембранных слоях сопоставлены с результатами ИК-спектроскопического исследования мембран МА-40. Мембраны после электродиализа извлекались из аппарата, высушивались, с их поверхностей, обращенных к секции деионизации, были сделаны соскобы и по методике нарушенного полного внутреннего отражения на спектрофотометре Vertex-70 были получены ИК-спектры (рис. 5).

В спектре исходной мембраны (кривая 1) наблюдается максимум 1472cm^{-1} , характеризующий деформационные колебания С-Н-связей в связующем ионообменном материале полиэтилене [10], а маятниковые колебания этих связей составляют максимум – 717cm^{-1} . Слабые полосы 1358 и 1310cm^{-1} характеризуют

деформационные колебания связей С-Н и О-Н в материале матрицы мембраны (анионит ЭДЭ-10П). Широкая, но слабая полоса с максимумом 1652 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям фиксированных ионов мембраны. Достаточно широкая полоса с максимумом 1050 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям С-О-связей в матрице мембраны [11].

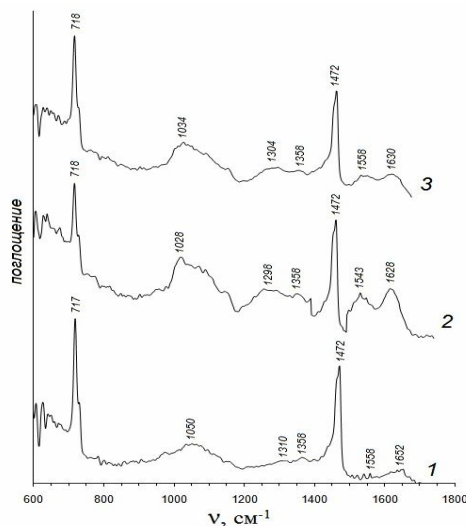


Рис. 5. ИК-спектры анионообменных мембран МА-40: 1 – исходной, 2 – разделяющей секции деионизации и концентрирования, 3 – разделяющей секции деионизации и катодную

Спектр мембраны, разделяющей секции деионизации и концентрирования (кривая 2), содержит те же ярко выраженные или близкие к ним полосы, характеризующие материал мембраны, однако в нем проявляются достаточные отличительные особенности. Во-первых, проявляется интенсивная полоса 1628 см^{-1} и появляется полоса с максимумом 1543 см^{-1} . Такие изменения соответствуют асимметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов. Во-вторых, увеличиваются максимум 1358 см^{-1} вследствие проявления симметричных валентных колебаний этих групп, а также деформационных колебаний О-Н-связей, и проявляется полоса 1298 см^{-1} , что связано с наличием связей С-О в карбоксилатах [11]. В-третьих, появляется резко выраженный максимум 1028 см^{-1} , указывающий на колебания связей С-О в спиртовых фрагментах [12]. Все эти особенности спектра свидетельствуют о присутствии в мембране сорбированных молекул пектина. Аналогичные особенности с близкими полосами поглощения имеет спектр мембраны, разделяющей секции деионизации и катодную (кривая 3).

Представляет интерес оценить интенсивность сорбционных явлений на поверхностях анионообменных мембран в секции деионизации, обращенных в сторону анода и катода. Сопоставление спектров проводилось методом базовой линии [11]. Данные показаны на рис. 6.

В качестве стандартной была выбрана полоса 1472 см^{-1} , присутствующая во всех спектрах, и как наиболее близкая ко всем анализируемым максимумам. Относительная высота пиков для мембраны, около которой образуется биполярный слой (рис. 4, мб 1), во всех спектрах в два и более раз выше, чем для мембраны, отделяющей секцию деионизации от катодной (рис. 4, мб2), что указывает на более интенсивное сорбционное взаимодействие мембраны с пектином. Полученные

спектроскопические данные соответствуют предложенной модели, описывающей явления у поверхности мембран (рис.4).

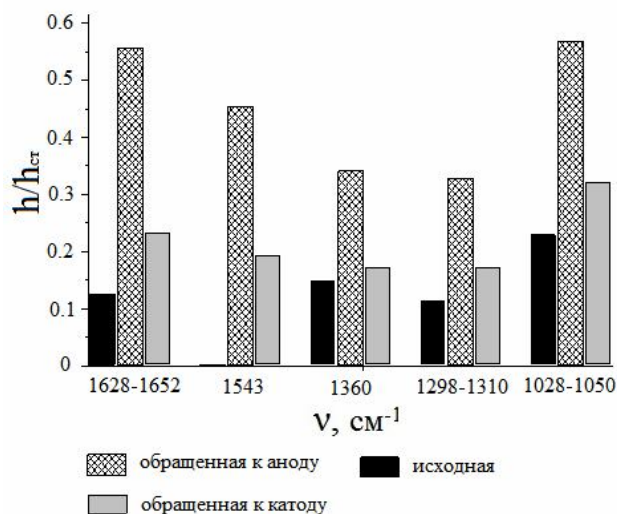


Рис. 6. Отношение высот (h/h_{cr}) характеристических максимумов мембран МА-40

Заключение

При исследовании электропереноса в системе «анионообменная мембрана – пектинсодержащий раствор хлороводородной кислоты» показана принципиальная возможность достижения степени регенерации кислоты около 80 % при плотности тока 5 mA/cm^2 с выходом по току 65 %. Установлено, что данные показатели имеют место при содержании пектина в деионизируемом растворе не более 0.3 %. Увеличение концентрации пектина вызывает резкое снижение выхода по току вследствие процессов его структурообразования в растворе.

Предложена модель, объясняющая явления, проходящие у поверхности мембран в секции деионизации электродиализатора, согласно которой молекулы пектина, сорбируясь в секции деионизации на поверхности анионообменной мембраны, обращенной к аноду, образуют биполярный слой, в котором происходит дополнительная диссоциация воды, что приводит к снижению выхода по току регенерируемой кислоты. Различие в величине сорбции пектина на анионообменных мембранах, ограничивающих секцию деионизации, подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. М.: ДеЛи, 2000. 256 с.
2. Лукин А.Л., Гребенкин А.Д., Котов В.В. Ультрафильтрационное концентрирование и очистка экстрактов свекловичного пектина // Хранение и переработка сельхозсырья. 2005. № 5. С. 53-55.
3. Tanaka Y. Treatment of ion exchange membranes to decrease divalent ion permselectivity // J. Membr. Sci. 1981. V.8. № 2. P.115-127.
4. Бодякина И.М., Черняева М.А., Котов В.В., Нетесова Г.А., Кононенко Н.А. Связь сорбции пектинов на анионообменной мембране МА-40 с ее структурными

характеристиками // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 4. С. 281-286.

5. Нетесова Г.А., Котов В.В., Бодякина И.М., Лукин А.Л. Реологические свойства и механизм вязкого течения водных растворов пектина // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 9. С. 1569-1572.

6. Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. М.: Мир, 1980. 512 с.

7. Курс физической химии. Т. 2. Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1973. 624 с.

8. Gregor H.F., Miller J.F. Field-Induced Dissociation at the Ion-Selective Membrane-Solution Interface // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 12. P. 56-89.

9. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.

10. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: Мир, 1977. 16с.

11. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев С.Ф., Завьялова В.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных мембран. Воронеж. из-во ВГУ, 1989. 208 с.

12. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: ИИЛ, 1961. 112 с.

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

Бодякина Ирина Михайловна – аспирантка кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж

Нетесова Галина Александровна – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Kotov Vladimir V. – Dr. Sci. (Chem.), professor of chemistry department Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: chem@technology.vsau.ru

Bodyakina Irina M. – postgraduate student of chemistry department, Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: irina.bodyakina@inbox.ru

Netesova Galina A. – Ph. D., lecturer of chemistry department, Voronezh State Agricultural University, Voronezh

Selemenov Vladimir F. – Dr. Sci. (Chem.), professor of analytical chemistry department Voronezh State University, Voronezh