

# ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Котов В.В., Перегончая О.В., Бодякина И.М.

## Реферат

Исследованы особенности массопереноса в электромембранных системах, содержащих органические электролиты. При изучении переноса слабых органических кислот через ионообменные мембраны выявлены кинетические характеристики гетерогенных мембран российского производства, определены миграционный, диффузионный и электроосмотический потоки. Получены аналитические зависимости, связывающие потоки слабого электролита и отношения потоков сильного и слабого электролитов с задаваемыми параметрами процесса электродиализа.

Исследованы физико-химические свойства ионообменных мембран в системах, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ) - гомологический ряд алкилсульфонатов. Выявлено определяющее влияние критической концентрации мицеллообразования (ККМ) на свойства мембран, для которых большие органические ионы являются противоионами. Превышение ККМ ПАВ сопровождается значительной сверхэквивалентной сорбцией и резким снижением электропроводности, предельной плотности тока и чисел переноса противоионов в мембранах вплоть до обращения полярности. Показана возможность сохранения высокой электрохимической активности ионообменных мембран в растворах при концентрациях ПАВ ниже ККМ. Выявлен и интерпретирован потенциальный барьер для электромиграции в мембранах двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными при поверхностной сорбции ПАВ.

Исследованы процессы объёмного модифицирования ионообменных мембран путём насыщения ПАВ, растворимость которых является функцией рН, и поверхностного модифицирования полиэлектролитами. Исследован механизм взаимодействия органических электролитов с мембранами и состояние воды в мембранах. Показано, что при модифицировании имеет место гидрофобизация поверхности и объёма мембран. На основании изучения электропроводности мембран показаны структурные изменения в объёмно модифицированных мембранах и их отсутствие в мембранах, поверхностно модифицированных полиэлектролитами. При электромембранном разделении двухкомпонентных смесей выявлено повышение селективности модифицированных мембран к менее гидратированным в воде противоионам.

## ВВЕДЕНИЕ

Электромембранный метод разделения смесей широко применяется для промышленной водоподготовки и очистки сточных вод, в пищевой, химической, биомедицинской технологии, при освоении космоса и вод мирового океана [1]. Расширение областей применения электродиализа с ионообменными мембранами выдвигает проблемы, связанные с изменением свойств исходных мембран. Это требует специального изучения кинетики и механизма массопереноса в мембранах, знание которых необходимо для предварительного расчета мембранных процессов и аппаратов.

При изучении кинетики и механизма процесса мембранного разделения необходимо учитывать следующие факторы: 1) структуру мембраны, 2) физико-химические свойства разделяемой смеси, 3) взаимодействие разделяемой смеси с материалом мембраны [1]. Степень изменения первоначальных свойств мембраны определяется природой сил, действующих между мембраной и компонентами смеси. В большей степени эти изменения имеют место в мембранных системах, содержащих органические электролиты. Растворы органических электролитов обладают особыми свойствами по сравнению с растворами неорганических веществ. Это связано с наличием в их молекулах гидрофобной части, иногда довольно значительной по размерам. Величина гидрофобной части молекул определяет степень их взаимодействия между собой и нарушения структуры растворителя [2], особенности ассоциации молекул, мицеллообразования и т.д. Ассоциация молекул органических электролитов может быть вызвана взаимодействием их полярных частей за счет образования водородных связей [3].

подавляющее большинство марок современных ионообменных мембран имеет органическую матрицу. Поэтому следует ожидать значительного изменения свойств таких мембран в растворах органических электролитов за счет их комбинированного электростатического и гидрофобного взаимодействия с органическими электролитами. Результатом такого

взаимодействия является формирование реальной мембраны, участвующей в электромембранном процессе.

Вследствие многообразия органических электролитов и известных типов ионообменных мембран не представляется возможным в рамках данной работы рассмотреть все возможные варианты электромембранного разделения смесей органических электролитов. Поэтому мы ограничились рассмотрением особенностей массопереноса в системах с промышленными мембранами российского производства. Используются катионообменные мембраны МК-40 на основе полистиролсульфонатной смолы КУ-2, анионообменные МА-40 на основе низкоосновного анионита алифатической природы ЭДЭ-10П с четвертичными, третичными и вторичными атомами азота и МА-41 на основе высокоосновного ароматического анионита АВ-17 с четвертичными атомами азота. Изложены результаты электромембранного разделения растворов, содержащих слабые электролиты, поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также особенности массопереноса в мембранах, модифицированных органическими электролитами и полиэлектролитами.

# 1. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛАБЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Первым исследованием электромембранного разделения смесей слабых органических электролитов была работа Лайтфута и Фридмана [4], вышедшая в 1954 г. Исследуя системы с гомологическим рядом алифатических кислот, авторы нашли, что электрическое сопротивление анионообменных мембран в формах карбоксилат-ионов выше, чем в сульфатных и хлоридных. При этом селективная проницаемость мембран быстро снижалась с увеличением размеров противоионов. Начиная с каприлатной формы ее значение становилось менее 0.5, что придавало мембранам свойства катионообменных. Полученные данные позволили авторам предположить, что необменно сорбированные мембранами анионы органических кислот ведут себя как конкурирующая мембрана противоположной полярности. Доно с сотрудниками [5], исследуя электропроводность и числа переноса анионообменных мембран в растворах солей монокарбоновых кислот, показали снижение электропроводности от формиатной до каприлатной форм мембран. При этом было показано незначительное понижение чисел переноса мембран в растворах от формиата до валерата, а далее их резкое снижение. Авторами работы [5] изучено влияние pH на разделение смесей монокарбоновых кислот с солями хлороводородной или серной кислот анионообменными мембранами. Показано, что скорость переноса слабых кислот падает с увеличением кислотности, однако не так сильно, как это следует из расчета концентраций ионов по константам ионизации. Относительно высокие скорости переноса слабых кислот через мембраны при низких pH объяснены авторами увеличением степени ионизации кислот в мембранах из-за высокой ионной силы, а также электроосмотическим переносом. Сено и Ямабе [6] исследовали влияние pH на перенос слабых кислот через мембраны и показали, что величина pH, при которой происходит заметный перенос, зависит от их констант ионизации и близка к 1. Улитин с сотрудниками [7] при разделении сильных неорганических кислот с уксусной показали, что перенос уксусной идет при выходе по току

более 100 %, что объяснено свободной диффузией ее через мембраны. При этом скорость удаляемых минеральных ионов из растворов уксусной, щавелевой и янтарной кислот в 6.3-24 раза выше, чем при разделении смесей солей, что связано авторами с низкой степенью ионизации кислот.

Приведенные данные позволяют выделить особенности массопереноса слабых электролитов через ионообменные мембраны. Вследствие присутствия в растворах слабых электролитов двух форм, ионной и молекулярной, общий поток слабого электролита является суммой миграционного, диффузионного и электроосмотического потоков. Миграционный поток связан с плотностью тока, диффузионный – с разностью концентраций слабого электролита по обе стороны мембраны, а электроосмотический – с ассоциацией молекул и переносом их в сольватных оболочках мигрирующих через мембрану ионов. Соотношение потоков может меняться вследствие дополнительной ионизации слабого электролита на границе раздела раствор-мембрана, которая по данным Грегора и Миллера [8] заметно проявляется уже при относительно низких напряженностях электрического поля. Характеристиками, определяющими потоки слабых электролитов через мембраны, являются подвижности противоионов в мембранах, связанные с их размерами, числа переноса, коэффициенты диффузии в растворе и мембране, степень ионизации слабого электролита на границе раствор-мембрана. Представляет интерес получение аналитических зависимостей, связывающих потоки слабого электролита через мембраны с этими параметрами.

Рассмотрим систему, включающую ионообменную мембрану и диффузионный слой секции обессоливания, содержащий раствор 1,1-зарядного слабого электролита [9]. Система находится в стационарном состоянии и перенос слабого электролита осуществляется в воду. Исходными условиями при этом являются:

$$\bar{J} = J \quad (1),$$

$$\bar{J} = \frac{\bar{t} i}{F} + \frac{\bar{D} c_s}{l} + \frac{\bar{a} c_s \bar{t} i}{F} \quad (2),$$

$$J = \frac{t i}{F} + \frac{D(c_0 - c_s)}{d} \quad (3) \quad c_s = c(1 - \alpha_s) \quad (4),$$

$$c_{S(i\text{-lim})} = 0 \quad (5), \quad \frac{i}{i_{\text{lim}}} = I \quad (6).$$

где  $J$  – потоки,  $t$  – числа переноса,  $D$  – коэффициенты диффузии,  $c$  – концентрации,  $a$  – коэффициент электроосмотического переноса,  $\alpha$  – степень ионизации,  $l$  – толщина мембраны,  $d$  – толщина диффузионного слоя,  $F$  – число Фарадея, плотности тока:  $i$  – рабочая,  $i_{\text{lim}}$  – предельная,  $I$  – безразмерная. Индекс «s» относится к поверхности, «o» – к исходному состоянию, символы с чертой сверху – к мембране. Принято допущение  $d\alpha = K\alpha dl$  (7), где  $I = 1$  – условие полной ионизации слабого электролита,  $K$  – коэффициент пропорциональности.

Совместное решение уравнений (1) – (7) для полного потока приводит к выражению:

$$\bar{J} = \frac{\bar{t}i}{F} + \frac{\frac{\bar{D}c_0(1-I)}{l} + \frac{\bar{a}t i c_0(1-I)}{F}}{\frac{1}{1-\alpha_0} + \frac{\bar{a}t i c_0 I}{t-t} + \frac{\bar{D}d}{Dl}} \quad (8)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (8) представляет собой миграционный поток слабого электролита через мембрану, а второе сумму диффузионного и электроосмотического потоков. Анализ этого уравнения показывает, что при  $I = 1$  диффузионный и электроосмотический потоки исчезают, то есть они характерны только для допредельной области плотностей тока. При этом диффузионный поток от  $I = 0$  до  $I = 1$  монотонно убывает, а электроосмотический проходит через максимум.

Практические задачи, решаемые электродиализом, заключаются в максимально возможном разделении смесей веществ. Одной из таких задач является деминерализация растворов слабых электролитов. При проведении процесса в гальваностатическом режиме одним из основных факторов разделения является плотность тока. При разделении сильных и слабых электролитов таким фактором выступает степень ионизации слабого

электролита как величина, существенно влияющая на соотношение коэффициентов проводимости [10]. Рассмотрим процесс электролиза смеси сильного (1) и слабого (2) 1,1-зарядных электролитов в системе ионообменная мембрана – диффузионный слой секции обессоливания в стационарном состоянии [11]. Используем известные уравнения для внутри- и внешедиффузионной кинетики разделения [10, с.118-119]:

$$\frac{\bar{t}_1}{\bar{t}_2} = \frac{\bar{u}_1}{u_2} T_{0,2} \frac{c_{01}}{c_{02}} \quad (9), \quad \frac{\bar{t}_1}{\bar{t}_2} = \frac{D_1 c_{01}}{D_2 c_{02}} \quad (10),$$

где  $u$  – подвижности,  $T$  – коэффициент разделения. В качестве исходных данных возьмем выражение

$$T_{1,2} = \frac{\bar{c}_1}{c_1} : \frac{c_1}{c_2} \quad (11)$$

и допущения

$$-d\bar{c}_1 = K_1 \bar{c}_1 dI \quad (12), \quad -d\bar{c}_2 = K_2 \bar{c}_2 dI \quad (13),$$

$$-dc_1 = \frac{K_3 c_1}{D_1} dI \quad (14), \quad -dc_2 = \frac{K_4 c_2}{D_2} dI \quad (15),$$

где  $K_1, K_2, K_3$  и  $K_4$  – коэффициенты пропорциональности.

Приняв, что при  $I = 1$  мембрана теряет избирательные свойства ( $T_{1,2} = 1$ ), а слабый электролит полностью ионизирован ( $\alpha = 1$ ), получим  $K_1 + K_2 = \ln T_{0,2}$ .

Приняв  $K_3 = K_4$  и условие, определяемое уравнением (7), решая систему уравнений (9) – (15), получим

$$\frac{\bar{t}_1}{\bar{t}_2} = \frac{\bar{u}_1}{u_2} T_{0,2}^{1-I} \frac{c_{01} D_1^I}{c_{02} D_1^I} = Z \quad (16).$$

Влияние потоков молекулярных форм слабого электролита через мембраны на процесс разделения можно учесть при использовании уравнений (1) – (4). Используя представления о независимости взаимной диффузии электролитов и неэлектролитов в мембранах [12, с.328] и учитывая  $\bar{t}_1 + \bar{t}_2 = I$ , для невысоких концентраций имеем:

$$\frac{\bar{J}_1}{\bar{J}_2} = \frac{\left[1 - \frac{1}{(1+Z)}\right] \frac{i}{F}}{\frac{i}{(1+Z)F} + c_{0_2} (1-I)(1-\alpha_{0_2}^{1-I}) \left[\frac{\bar{D}_2}{l} + \bar{a}_2(1+Z)\right]} \quad (17).$$

Анализ уравнения (17) показал, что отношение потоков сильного и слабого электролитов в мембране экстремально зависит от плотности тока.

Для экспериментальной проверки полученных зависимостей необходимо иметь значения входящих в них параметров. При расчете потоков электролитов через мембраны значения плотностей тока и начальных концентраций могут быть заданы экспериментатором. Значения коэффициентов диффузии электролитов и чисел переноса ионов в растворе содержатся в справочном материале. Подвижности противоионов, коэффициенты диффузии и электроосмотического переноса слабого электролита в мембране, предельная плотность тока и коэффициенты разделения должны быть определены независимыми методами. Подвижности противоионов в мембранах рассчитывались по данным их электросопротивления, которое измерялось контактно-разностным [13, 14] методом при частоте переменного тока 16 кГц и температуре 298 К. Коэффициенты диффузии слабых электролитов в мембранах были определены из величин их потоков, измеренных в проточной двухсекционной ячейке в стационарном состоянии. Числа переноса карбоксилат-ионов в мембранах были измерены методом Гитторфа при электродиализе 0.1 М растворов слабых электролитов [15]. Коэффициенты разделения хлор-карбоксилат в равновесном состоянии определены при выдерживании мембран в эквимольных смесях электролитов и рассчитаны по известным уравнениям [12, с.148]. Толщина мембран измерялась микрометрически. Коэффициенты электроосмотического переноса определялись при электродиализе 0.5 М растворов слабых электролитов и рассчитывались как отношения разности общего и диффузионного потоков молекулярных форм к миграционному потоку [16]. Характеристики мембран приведены в таблице 1.

**ТАБЛИЦА 1** ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МА-40 И МА-41\*

Мембрана, противоион	$\bar{U}$	$\bar{t}$	$\bar{D}$	$\bar{a}$	$k$	$l$
<b>МА-40</b>						
НСОО <sup>-</sup>	0.88	0.89	4.37	0.32	2.6	6.3
СН <sub>3</sub> СОО <sup>-</sup>	0.70	0.88	2.52	0.08	3.2	6.75
<b>МА-41</b>						
НСОО <sup>-</sup>	0.65	0.91	4.96	0.39	4.68	5.9
СН <sub>3</sub> СОО <sup>-</sup>	0.41	0.87	2.63	0.4	6.46	6.45

$\bar{U}$  – подвижность противоиона в мембране ( $\bar{U} \cdot 10^4$ , Ом<sup>-1</sup>м<sup>2</sup>моль<sup>-1</sup>);

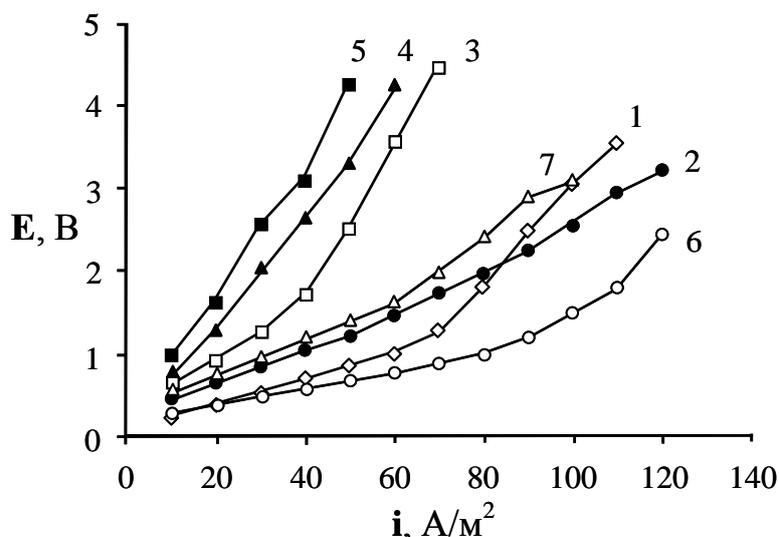
$\bar{t}$  – число переноса противоиона в мембране;

$\bar{D}$  – коэффициент диффузии кислоты в мембране ( $\bar{D} \cdot 10^{11}$ , м<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>);

$\bar{a}$  – коэффициент электроосмотического переноса кислоты в мембране;

$k$  – коэффициент разделения мембраной противоионов хлорид-карбоксилат;

$l$  – толщина мембраны ( $l \cdot 10^4$ , м);



**Рисунок 1** Вольт-амперные характеристики мембран МА-40 (кривые 1, 2, 6) и МА-41 (кривые 3, 4, 5, 7) в растворах с концентрацией 0.1 моль/дм<sup>3</sup>:

1, 3 – НСООН; 4 – СН<sub>3</sub>СООН; 2, 5 – С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>СООН; 6, 7 – НСООНа

Предельная плотность тока при электродиализе определялась методом построения вольт-амперных кривых [17]. На рис. 1 показаны вольт-амперные характеристики анионообменных мембран в растворах слабых кислот. Для рас-

\* Подвижность хлорид-иона в мембране составляла  $1.17 \cdot 10^{-4}$  для МА-40 и  $0.77 \cdot 10^{-4}$  для МА-41 (Ом<sup>-1</sup>м<sup>2</sup>моль<sup>-1</sup>).

твора формиата натрия кривые имеют четкий перегиб, соответствующий предельной плотности тока. В случае же кислот слабо выраженный перегиб наблюдается только на кривых, соответствующих муравьиной кислоте. Для более слабых кислот вольт-амперные характеристики линейны, что не позволяет определить по ним предельную плотность тока. По нашему мнению линейный характер зависимостей связан с конкуренцией двух факторов. С повышением плотности тока увеличивается степень обессоливания примембранного слоя, что приводит к увеличению падения напряжения. Но одновременно с разбавлением растет степень диссоциации слабой кислоты в этом слое, что вызывает уменьшение его сопротивления. Данные рис. 1, казалось бы, указывают на невозможность определения предельной плотности тока в электромембранной системе со слабыми электролитами. Однако, расчет предельной плотности тока может быть проведен путем использования эталонного раствора, по которому предельная плотность тока может достоверно определяться методом вольт-амперных кривых. Используя аналитическую зависимость, характерную для ламинарного гидродинамического режима [18], можно записать:

$$i_{\lim et} = 1.85 \frac{D_{et}^{0.67} c_{et} F}{t_{et} - t_{et}} (W/hl)^{0.33} \quad (18),$$

$$i_{\lim x} = 1.85 \frac{D_x^{0.67} c_x F}{t_x - t_x} (W/hl)^{0.33} \quad (19),$$

где индекс «*et*» относится к эталонному, а «*x*» – к исследуемому раствору, *W* – линейная скорость раствора, *h* – высота рабочей части мембраны, *l* – межмембранное расстояние. Приняв равенство исходных концентраций и гидродинамического режима и разделив уравнение (18) на (19), получим:

$$i_{\lim x} = i_{\lim et} \left( \frac{D_x}{D_{et}} \right)^{0.67} \frac{t_{et} - t_{et}}{t_x - t_x} \quad (20).$$

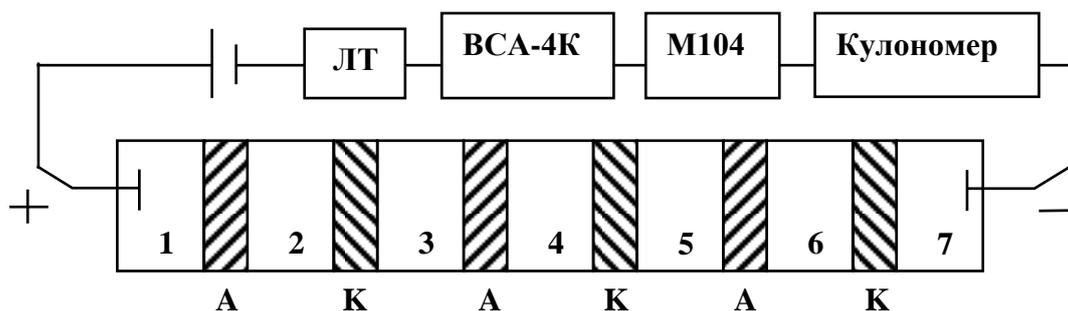
Данные расчета приведены в таблице 2. В качестве эталона использован 0.1 М раствор формиата натрия. Согласование опытных данных с рассчитанными по уравнению (20) достаточно удовлетворительное. Максимальные от-

клонения при этом не превышают 9%. При необходимости использование уравнения (20) позволит рассчитать предельные плотности тока для любых слабых электролитов, измерив опытным путем только одно ее значение в растворе эталонного электролита.

**ТАБЛИЦА 2** ПРЕДЕЛЬНЫЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ( $i_{lim}$ , А/м<sup>2</sup>) НА МЕМБРАНАХ МА-40 И МА-41 В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 0.1 моль/дм<sup>3</sup>

Мембрана	Раствор электролита	$i_{lim}$	
		Эксперимент	Расчёт
<b>МА-40</b>	HCOONa	86	86
	HCOOH	71	74
	CH <sub>3</sub> COOH	-	62
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	-	54
<b>МА-41</b>	HCOONa	60	60
	HCOOH	47	51
	CH <sub>3</sub> COOH	-	44
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	-	38

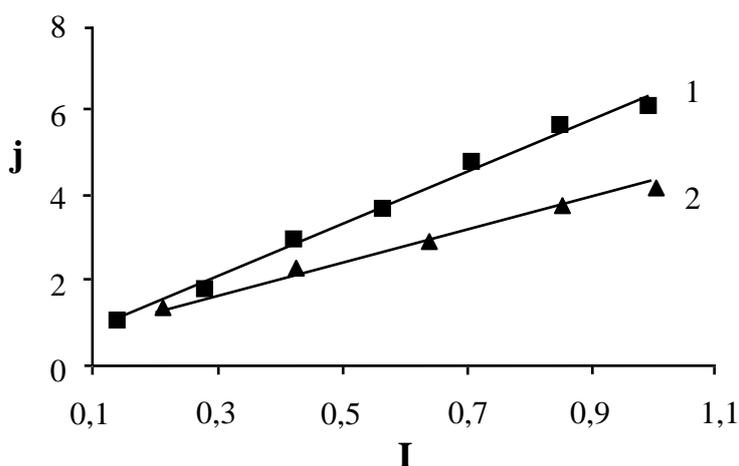
Экспериментальная проверка полученных зависимостей (8) и (17) проводилась с использованием электродиализатора, схема которого приведена на рис. 2. В секции 4 и 5 с постоянной скоростью подавались исследуемые растворы в 2 и 6 – раствор нитрата калия, в 1, 3 и 7 – дистиллированная вода.



**Рисунок 2** Схема электродиализатора. Обозначения: цифрами на схеме обозначены секции электродиализатора; А – анионообменная мембрана; К – катионообменная мембрана; в секциях 1 и 7 находятся платиновые электроды; ЛТ – лабораторный трансформатор; ВСА-4К – выпрямитель; М104 – амперметр.

Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме. После достижения стационарного состояния, определяемого по постоянству концентраций в секции 3, растворы анализировали и рассчитывали потоки электролитов через анионообменную мембрану, разделяющую секции 3 и 4, как отношения количества молей к рабочей поверхности мембраны в единицу времени.

На рис. 3 линиями показаны рассчитанные по уравнению (8) с использованием данных таблиц 1 и 2 и справочных данных зависимости потоков муравьиной кислоты через мембраны МА-40 и МА-41 от плотности тока. Точками показаны опытные данные. Достаточно хорошее согласование опытных и расчетных данных подтверждает применимость уравнения (8) для описания переноса слабых электролитов через анионообменные мембраны. С повышением плотности тока прирост общих потоков снижается вследствие уменьшения доли диффузионных и электроосмотических составляющих.

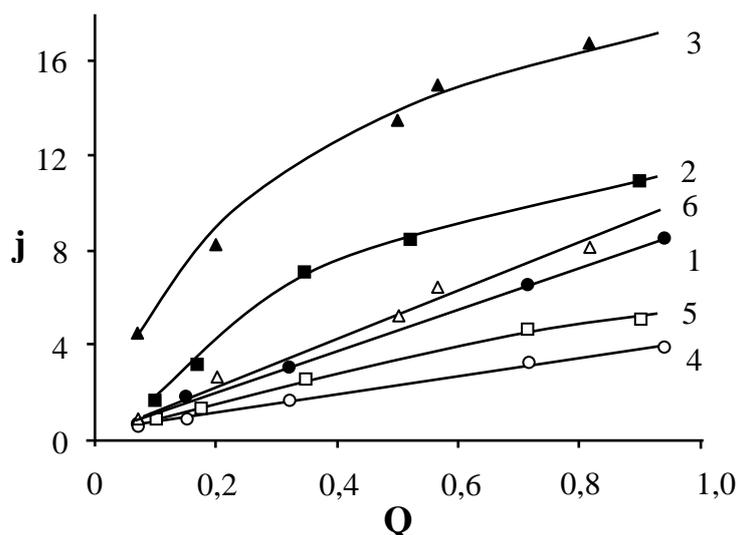


**Рисунок 3** Зависимость суммарных потоков муравьиной кислоты ( $j \cdot 10^4$ , моль/м<sup>2</sup>с) от безразмерной плотности тока ( $I$ ) через мембраны МА-40 (кривая 1) и МА-41 (кривая 2). Точки – экспериментальные данные, линии – расчёт по уравнению 8.

Исследование переноса дикарбоновых кислот через ионообменные мембраны [19] показало, что, как и в случае монокрбоновых кислот, он осуществляется в виде трех потоков. Процесс проводился в условиях естественной конвекции по схеме, показанной на рис. 2. Отличием было то, что в секцию 5 помещалась дистиллированная вода. Это позволило исследовать потоки слабых кислот через катионообменную мембрану. Фактором,

определяющим скорость мембранного переноса, было безразмерное количество электричества  $Q$ . Эта величина представляет собой отношение количества электричества, прошедшего через электродиализатор, определяемого кулонометрически, к его рассчитанной по закону Фарадея величине, необходимой для полного переноса электролита через мембраны.

На рис. 4 представлены потоки щавелевой кислоты через мембраны. Величины потоков через анионообменную мембрану, включающие электромиграционные, диффузионные и электроосмотические составляющие, значительно больше, чем через катионообменную. Это связано с тем, что в катионообменной мембране потоки осуществляются только диффузией и электроосмосом. Электромиграционный поток при этом отсутствует вследствие исключения анионов кислот из мембраны как коионов.

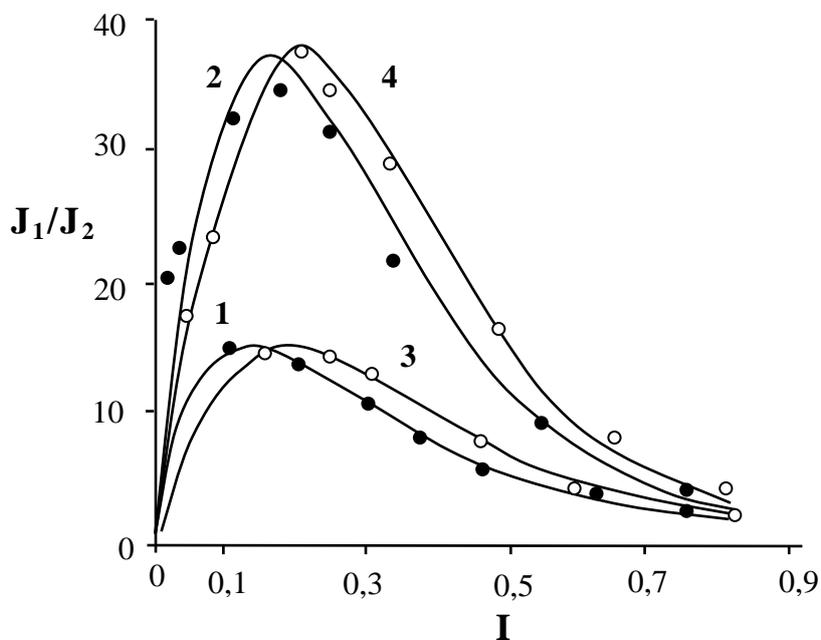


**Рисунок 4** Зависимость потоков ( $j \cdot 10^4$ , моль/м<sup>2</sup>·с) щавелевой кислоты через мембраны МА-40 (кривые 1-3) и МК-40 (кривые 4-6) при электродиализе от величины  $Q$ . Концентрация кислоты, моль/дм<sup>3</sup>: 1, 4 – 0,10; 2, 4 – 0,175; 3, 6 – 0,25.

Предварительное изучение диффузии кислот через мембраны и сопоставление полученных данных с потоками ионных и молекулярных форм при электродиализе позволило рассчитать долю каждого из потоков. Расчет проводился по средним величинам потоков в интервале  $0 > Q > 1$ . При электродиализе 0,1 М раствора щавелевой кислоты доли потоков составили: а) через анионообменную мембрану МА-40 электромиграционный 0,38, диффузионный 0,04, электроосмотический 0,24; б) через катионообменную

мембрану МК-40 диффузионный + электроосмотический 0.34. Как видно, максимальный вклад в общий перенос щавелевой кислоты через мембраны вносит электромиграция. Обращает на себя внимание высокая доля электроосмотического потока, характерная для обоих типов мембран.

Полученные данные указывают на то, что перенос слабых электролитов через мембраны в виде ионных и молекулярных форм способствует разделению ионов и молекул в их новом сочетании с образованием буферных смесей. Регулируя процесс электродиализа изменением плотности тока или исходной концентрации, можно получать смеси заданного состава. Значительные потоки молекулярных форм являются положительным фактором при их электромембранном концентрировании.



**Рисунок 5** Зависимость отношения потоков ( $J_1/J_2$ ) хлор-карбоксилат через мембраны МА-40 (1, 2) и МА-41 (3, 4) от безразмерной плотности тока ( $I$ ) при электродиализе смесей хлорида натрия с муравьиной (1, 3) и уксусной (2, 4) кислотами. Отношение концентраций компонентов в растворе, моль/дм<sup>3</sup>: 0.05:0.05. Линии – расчет, точки – опытные данные.

Данные по электромембранному разделению сильных и слабых электролитов приведены на рис. 5. Линиями показаны отношения потоков, рассчитанные по уравнению (17), точками – экспериментальные данные. Удовлетворительное согласование опытных и расчетных данных говорит о

принципиальной возможности прогнозирования процесса разделения с использованием уравнения (17). Наличие максимумов на кривых обусловлено большими потоками молекулярных форм слабого электролита при низких плотностях тока и дополнительной диссоциацией слабого электролита на границе раздела раствор-мембрана при высоких плотностях тока, вызывающей повышение его электромиграционного потока.

Сдвиг максимумов в случае мембраны МА-41 в сторону больших плотностей тока по сравнению с МА-40 связан с большей ее электроосмотической проницаемостью (таблица 1). Наличие максимума на кривых позволяет считать соответствующую ему плотность тока оптимальной при разделении смесей. Максимальные значения отношений потоков при разделении хлорида натрия с муравьиной кислотой составляют около 15, а с уксусной – 36. Эти величины указывают на высокую эффективность разделения сильных и слабых электролитов, что может быть использовано при очистке сточных вод, пищевых продуктов и других технологических смесей.

## 2. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) довольно часто являются компонентами различных технологических и природных смесей. Они содержатся в сточных водах химических, пищевых и других производств [20, 21]. В виде гуматов и фульватов эти соединения присутствуют в водах природных водоемов. При электромембранной водоподготовке и очистке сточных вод возникают проблемы, связанные с ухудшением исходных свойств ионообменных мембран вследствие негативного воздействия на них ПАВ. Поэтому внимание исследователей, работающих в области электромембранных процессов, привлекает изучение поведения мембран в присутствии ПАВ.

Дифильный характер органических ионов ПАВ определяет как особенности структуры их растворов, так и типы взаимодействия с мембранами. При достижении определенной концентрации (критической концентрации мицеллообразования, ККМ) мономерные молекулы ПАВ могут группироваться в мицеллы [22]. Наличие в молекулах ПАВ гидрофобной углеводородной части и полярных групп вызывает возможность как электростатических, так и дисперсионных взаимодействий их с фиксированными ионами и матрицей мембран [3, 12]. Особенности взаимодействий ПАВ с ионообменными мембранами проявляются в зависимости от того, превышена или нет ККМ [23, 24].

Основные особенности сорбционного взаимодействия ионообменников с ПАВ заключаются в следующем.

- Соотношение размеров каналов ионообменника и молекул ПАВ обуславливает "ситовой эффект", препятствующий поглощению противоионов большого размера [12, 25, 26].
- При сорбции больших органических ионов процесс часто прекращается после заполнения только определенной части фиксированных ионов, а низкие коэффициенты диффузии в ионите вызывают "ложноравновесные" состояния.

- Поглощение ионитами органических ионов из смеси их с неорганическими проходит с высокой степенью избирательности и сопровождается гидрофобизацией ионитов [26, 27].
- Дегидратация ионита приводит к образованию прочных ионных пар "противоион-фиксированный ион", что значительно повышает энергию активации транспортных процессов противоионов [12, 25].
- Необменная сорбция противоионов ПАВ ионитами за счет дисперсионных сорбат-сорбатных взаимодействий приводит к снижению селективных свойств ионитов [12, 25].

Эти закономерности распространяются и на ионообменные мембраны. Известно также, что мицеллы ПАВ могут "расклинивать" гетерогенные мембраны в местах соприкосновения инертной связки и ионообменной смолы [28].

Сорбция ПАВ мембранами вызывает изменение их исходных электрохимических свойств. Исследование свойств мембран в растворах ПАВ различной природы [29, 30] показало, что по сравнению с минеральными солевыми формами мембран их электропроводность в ионных формах ПАВ снижается на 2-4 порядка. Причиной этого авторы выдвигают низкие подвижности органических противоионов в мембранах вследствие дегидратации и сильного взаимодействия пары противоион - фиксированный ион. Последнее подтверждено повышенной энергией активации электропроводности (8.0-12.1 ккал/моль) по сравнению с минеральными формами мембран (5-6 ккал/моль). Повышение сопротивления мембран при сорбции противоионов ПАВ с увеличением их размеров показано в работе [30]. При исследовании влияния химического строения и структуры молекул ПАВ на электропроводность мембран [31, 32] выявлено, что более разветвленная структура и наличие в молекуле противоиона ароматического кольца способствуют снижению электропроводности мембран. В работах [33, 34] показано, что при постепенном насыщении мембран органическими ионами имеет место их дегидратация и повышение объема, связанное с расклинивающим действием ПАВ. Расчет подвижностей хлор-ионов в мембранах смешанной хлор-додецилсульфатной формы [34] показал, что они снижаются с насыщением мембран ПАВ. Это связано автором со снижением диэлектриче-

ской проницаемости и увеличением кулоновских взаимодействий в мембране. Понижение общей электропроводности мембран названо авторами [33] "отравлением". В работе [34] показано также, что превышение ККМ приводит к некоторому возрастанию электропроводности за счет деструктурирующего действия мицелл и заполнения микротрещин равновесным раствором.

Сорбция ПАВ мембранами приводит к потере ими селективных свойств [29, 30, 33]. В работе [33] показано, что при полном насыщении анионообменных мембран противоионами додецилсульфата числа переноса противоионов падают практически до нуля, хотя при насыщении 0.6 - 0.8 обменной емкости мембран они составляют 0.90 - 0.98. Однако, имеются данные, что при малых насыщениях мембран ПАВ за счет гидрофобизации имеет место некоторое увеличение чисел переноса неорганических противоионов по сравнению с исходными мембранами [35, 36].

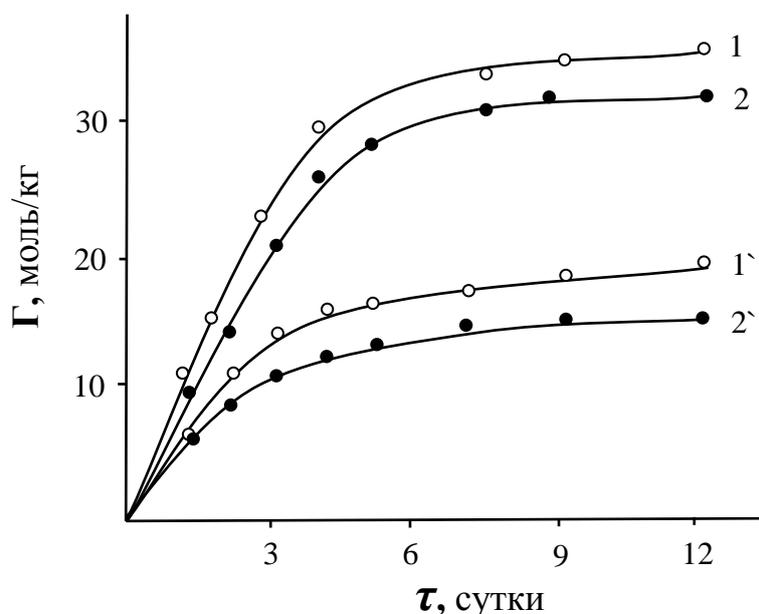
Обработка поверхности мембран растворами ПАВ может изменять соотношение потоков разнозарядных противоионов через мембрану [35, 36, 37]. В работе [35] при исследовании разделения двух- и однозарядных ионов мембранами Неосепта показано, что снижение коэффициента селективной проницаемости двухзарядных ионов по отношению к однозарядным тем сильнее, чем больше сорбция ПАВ. Причиной этого автор считает образование на поверхности слоя противоионов ПАВ, ориентированного ионогенными группами в раствор. При этом электростатическая сила отталкивания для двухзарядного иона выше, что вызывает повышенную селективность к однозарядному иону. В работе [36] показано, что проявление селективности к однозарядным ионам имеет место при концентрациях ПАВ, соответствующих ККМ.

Исследуя поляризационные явления при электродиализе с мембранами, сорбированными ПАВ, Гроссман и Сонин [38, 39] разработали модель "загрязнения" (поверхностной сорбции) мембран отложениями нейтрального и ионного характера. В соответствии с моделью загрязняющие слои всегда должны уменьшать предельную плотность тока. В работах [35, 36, 37] показано, что в зависимости от времени контакта с раствором ПАВ вольт-амперные характери-

стики мембран меняются. Сначала на поверхности мембран образуется полимолекулярный слой ПАВ и мембрана приобретает свойства биполярной. В результате ионного обмена и необменной сорбции в фазе мембраны ее свойства приобретают амфотерный характер, а вольт-амперные характеристики переходят в прямые, что указывает на потерю мембранами электрохимической активности. Аналогичные результаты получены в работах [29, 30, 40].

Рассмотрение литературных источников показывает, что приводимые в них данные содержат сведения об особенностях свойств ионообменных мембран в растворах ПАВ. Однако эти данные получены с использованием различных типов мембран и ПАВ и не систематизированы. В связи с этим нами проведено систематическое исследование электрохимических свойств ионообменных мембран российского производства в растворах гомологического ряда алкилсульфонатов. Выбор алкилсульфонатов связан с их стабильностью в растворах и неспособностью участвовать в побочных реакциях, например, в процессе гидролиза. Используются растворы индивидуальных алкилсульфонатов с нормальной цепью с 6, 8, 10, 12, 14 и 16 углеродными атомами, а также их смесь, содержащая молекулы алкилсульфонатов с числом углеродных атомов от 14 до 18. Исследованы закономерности сорбции алкилсульфонатов мембранами и связанные с ней электрохимические свойства мембран.

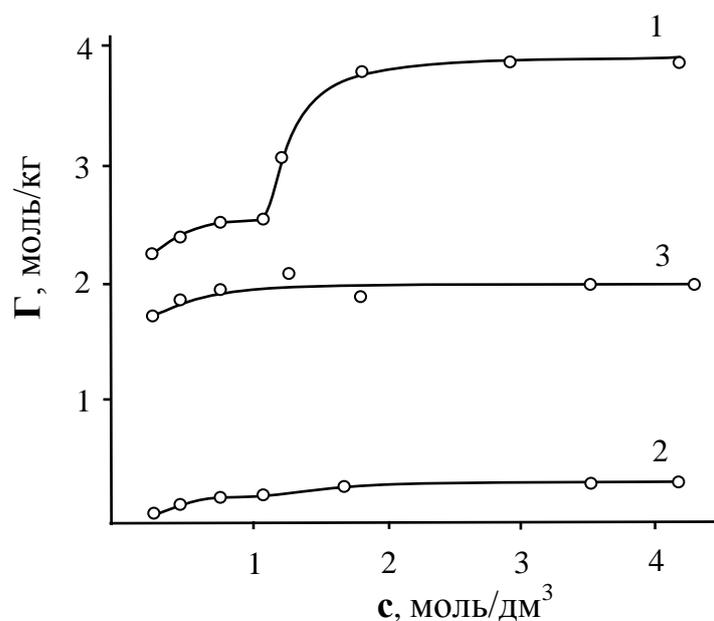
Сорбция ПАВ проводилась путем контакта образцов анионообменных мембран в хлор-форме или катионообменных мембран в натриевой форме с растворами ПАВ с многократной сменой растворов через определенные промежутки времени при 298 К. Удельная адсорбция рассчитывалась по убыли содержания ПАВ в растворе, которая относилась к навеске образца мембраны. На рис. 6 показана зависимость количества поглощенных мембранами ПАВ от времени их контакта с растворами [24].



**Рисунок 6** Кинетические зависимости величины сорбции алкил-сульфоната мембранами МА-40 (1) и МА-41 (2) и количества десорбированных ионов хлора ( $\Gamma$ ). Концентрация ПАВ 0.01 моль/дм<sup>3</sup>. Одним штрихом обозначены кривые десорбции хлор-ионов.

Время достижения предельной адсорбции алкилсульфонат-ионов примерно одинаково для мембран МА-40 и МА-41, но ее абсолютная величина больше для мембраны МА-40. Это связано с большей обменной емкостью мембраны МА-40 и с большим сродством алкилсульфонатов и алифатической матрицы мембраны. Общая скорость сорбции выше, чем скорость ионного обмена, так как кривые десорбции хлор-ионов расположены гораздо ниже кривых сорбции. Невысокая скорость обменной сорбции обусловлена большими размерами противоионов и низкими коэффициентами диффузии их в фазе мембраны. При достижении насыщения мембран органическими противоионами 0.8 - 0.9 от обменной емкости мембран имеет место в основном необменная сорбция.

На рис. 7 показаны изотермы сорбции алкилсульфоната мембранами МА-40 и МК-40 [24]. Изотермы сорбции на катионообменной мембране и ионного обмена на анионообменной имеют вид изотерм Ленгмюра, а кривая сорбции ПАВ на анионообменной мембране является изотермой типа БЭТ [22].



**Рисунок 7** Изотермы сорбции алкилсульфоната натрия на мембранах МА-40 (1), МК-40 (2) и изотерма ионного обмена на МА-40 (3) при 293 К.

Первая ступень этой изотермы соответствует концентрации ПАВ близкой к ККМ ( $8 \cdot 10^{-4}$ , моль/дм<sup>3</sup>). При концентрации выше ККМ сорбция ПАВ на анионообменной мембране резко возрастает. Обращает на себя внимание приблизительно двойное преобладание предельной сорбции над обменной емкостью, которая соответствует максимально возможному количеству десорбированного хлорид-иона. Это указывает на образование двух слоев ПАВ при сорбции на анионообменной мембране, первый из которых сорбирован обменно, а второй необменно за счет дисперсионных взаимодействий. Незначительная сорбция ПАВ на катионообменной мембране обусловлена, во-первых, ее необменным механизмом, а во-вторых, ориентацией гидрофобной части ПАВ к матрице мембраны, что препятствует образованию второго слоя.

В таблице 3 приведены значения предельной сорбции индивидуальных алкилсульфонатов анионообменными мембранами и соответствующие им коэффициенты влагоемкости [41, 42]. Предельная сорбция возрастает с увеличением массы противоиона. Это сильнее выражено в растворах при концентрации выше ККМ или близких к ней. Сорбция ПАВ превосходит обменную емкость по хлор-иону даже при концентрациях ниже ККМ, что согласуется также с данными рис. 7.

**ТАБЛИЦА 3** СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН МА-40 и МА-41  
В РАСТВОРАХ АЛКИЛСУЛЬФОНАТОВ.

Противоион	МА-40			МА-41			ККМ
	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$K_w$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$K_w$	
$C_6H_{13}SO_3^-$	1.98	1.98	13.7	1.60	1.60	14.9	425
$C_8H_{17}SO_3^-$	2.00	2.00	10.8	1.63	1.63	11.8	192
$C_{10}H_{21}SO_3^-$	2.10	2.00	8.6	2.00	1.99	8.6	65.6
$C_{12}H_{25}SO_3^-$	2.55	2.25	7.6	2.43	2.20	7.4	11.0
$C_{14}H_{29}SO_3^-$	3.42	2.50	6.6	2.98	2.45	6.4	5.0
$C_{16}H_{33}SO_3^-$	3.15	3.12	5.1	3.27	3.25	4.8	1.8

$\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  – предельная сорбция алкилсульфонат-ионов (моль/кг), в растворах с концентрацией  $10^{-2}$  и  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, соответственно;

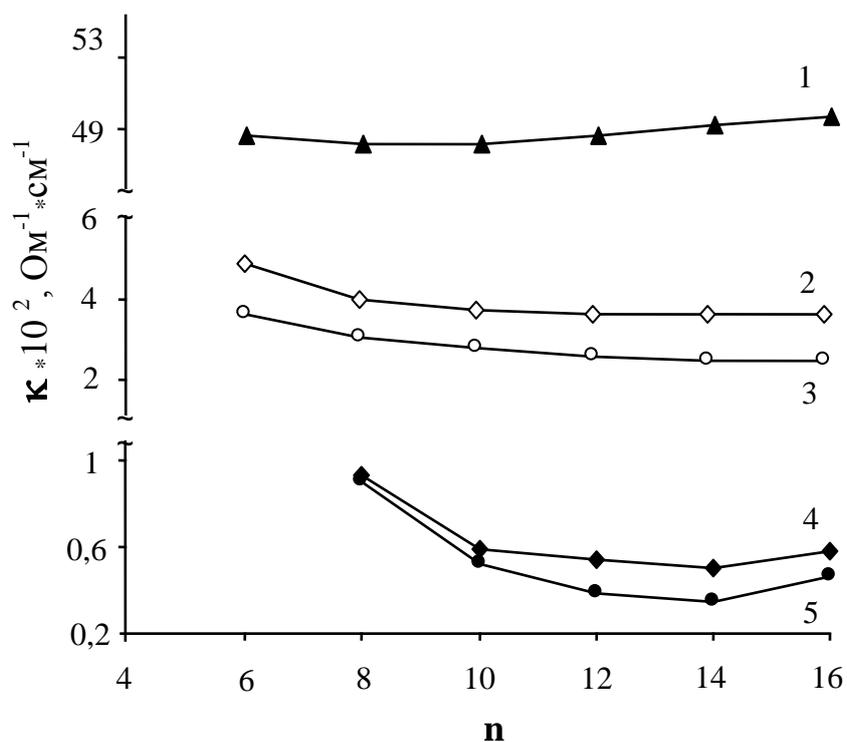
$K_w$  – коэффициент влагоёмкости мембран, количество моль H<sub>2</sub>O отнесённое к предельной сорбции ПАВ;

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования ПАВ,  $K \cdot 10^3$ , моль/дм<sup>3</sup>.

Это связано как с необменным механизмом сорбции, так и с изменением структуры макроцепей ионита. Превышение величины обменной емкости мембран можно объяснить расклинивающим действием органических анионов на матрицу мембран, в результате чего недоступные противоионам малого размера участки мембран вступают в сорбционное взаимодействие. Увеличение размеров противоионов приводит к вытеснению воды из мембран и снижению коэффициентов влагоёмкости.

Выявленные особенности механизма сорбции ПАВ мембранами должны оказывать влияние на их электрохимические свойства – электропроводность, предельные токи, общую селективность и избирательность при разделении смесей электролитов.

Электропроводность анионообменных мембран, насыщенных алкилсульфонат-ионами, определялась контактно-разностным методом [13]. По величинам удельной электропроводности и предельной сорбции мембран рассчитывались их молярные электропроводности.



**Рисунок 8** Зависимость электропроводности ( $\kappa$ ) мембран МК-40 (кривая 1), МА-41 (кривые 2,4) и МА-40 (кривые 3,5) от числа атомов углерода в алкильной цепи противоиона ( $n$ ). Концентрация равновесных растворов, моль/дм<sup>3</sup>: 1, 2, 3 – 10<sup>-2</sup>; 4, 5 – 10<sup>-3</sup>.

На рис. 8 приведены зависимости удельной электропроводности мембран от числа углеродных атомов в противоионе. Электропроводность анионообменных мембран снижается с увеличением длины алкильной цепи противоиона. При этом электропроводность катионообменной мембраны остается высокой и не зависит от анионного состава равновесного раствора, так как алкилсульфонат-ионы являются для нее коионами. Данные показывают, что снижение концентрации равновесного раствора на порядок также примерно на порядок уменьшает электропроводность анионообменных мембран. При этом в растворе гексадецилсульфоната натрия при равновесной концентрации 0.001 моль/дм<sup>3</sup> электропроводность несколько возрастает по сравнению с раствором тетрадецилсульфоната. Подобные явления объясняются мицеллообразованием в растворах алкилсульфонатов. Если для алкилсульфонатов, исключая гексадецилсульфонат, концентрация равновесного раствора 0.001 моль/дм<sup>3</sup> ниже ККМ, то 0.01 моль/дм<sup>3</sup> – выше или близка к ней (таблица 3). Причинами

возрастания электропроводности мембран в растворах ПАВ с концентрацией выше ККМ являются необменная сорбция ПАВ (рис. 7) и возможное образование микротрещин. Проникновение равновесного раствора в неоднородности структуры мембран способствует повышению их электропроводности.

**ТАБЛИЦА 4** МОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕМБРАН МА-40 И МА-41 ( $\lambda$ , Ом<sup>-1</sup>м<sup>2</sup>моль<sup>-1</sup>) В СОЛЕВЫХ ФОРМАХ АЛКИЛСУЛЬФОНАТОВ ПРИ РАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>.

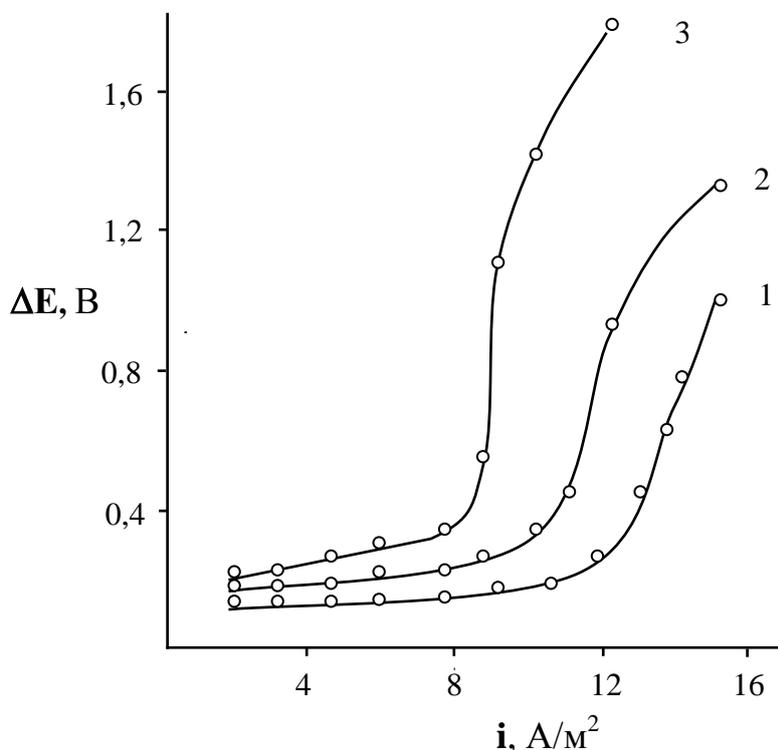
Противоион	$\lambda$	
	МА-40	МА-41
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.58	8.88
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.73	5.55
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.49	2.94
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.73	2.55
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.31	1.94
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.43	1.80

Низкая электропроводность мембран определяет малые подвижности в них алкилсульфонат-противоионов [44] (таблица 4), на 2-3 порядка ниже этих показателей для противоионов малого размера (таблица 1). Поэтому при электромембранном разделении смесей, содержащих ПАВ, насыщение мембран органическими противоионами является негативным фактором, приводящим к резкому возрастанию энергозатрат.

Важнейшей характеристикой электромембранного процесса является предельная плотность тока. Известные литературные данные указывают на снижение предельной плотности тока на мембранах в присутствии ПАВ [30, 33, 34]. Однако, выявленные особенности механизма сорбции ПАВ мембранами не позволяют определить это однозначно.

Вольт-амперные характеристики ионообменных мембран исследованы методом изомолярных серий в смеси алкилсульфонатов с хлоридом натрия [23]. Концентрации ПАВ были выбраны так, что их содержание в растворе было как ниже, так и выше ККМ. Поляризационные кривые в электромембранной

системе снимались в условиях естественной конвекции раствора после контакта его с мембранами в течение 15 суток. На рис. 9 показаны вольт-амперные характеристики катионообменных мембран.



**Рисунок 9** Вольт-амперные характеристики мембран МК-40 в смесях хлорида и алкилсульфоната натрия с общей концентрацией  $0.02 \text{ моль/дм}^3$  при концентрациях ПАВ,  $\text{моль/дм}^3$ , соответственно кривые: 1 – 0; 2 –  $6 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $1 \cdot 10^{-2}$

При содержании ПАВ как ниже (кривая 2), так и выше ККМ (кривая 3) имеет место снижение предельной плотности тока по сравнению с раствором хлорида натрия (кривая 1) по следующим причинам. Принимая во внимание аддитивный вклад компонентов 1 и 2 смеси в величину предельной плотности тока [45], можно записать

$$i_{\text{lim mix}} = \frac{F(D_1 c_{01} + D_2 c_{02})}{d(\bar{t} - t)_{\text{mix}}} \quad (21),$$

где индекс «*mix*» означает смесь. Используя известное уравнение [46], для раствора хлорида натрия получим

$$i_{\text{lim NaCl}} = \frac{D_{0\text{NaCl}} c_{0\text{NaCl}} F}{d(\bar{t} - t)_{\text{mix}}} \quad (22).$$

Разделив уравнение (21) на (22), получим

$$\frac{i_{limmix}}{i_{limNaCl}} = \frac{(D_{NaCl}c_{0NaCl} + D_{ПАВ}c_{0ПАВ})(\bar{t} - t)_{NaCl}}{D_{NaCl}c_{0NaCl}(\bar{t} - t)_{mix}} \quad (23).$$

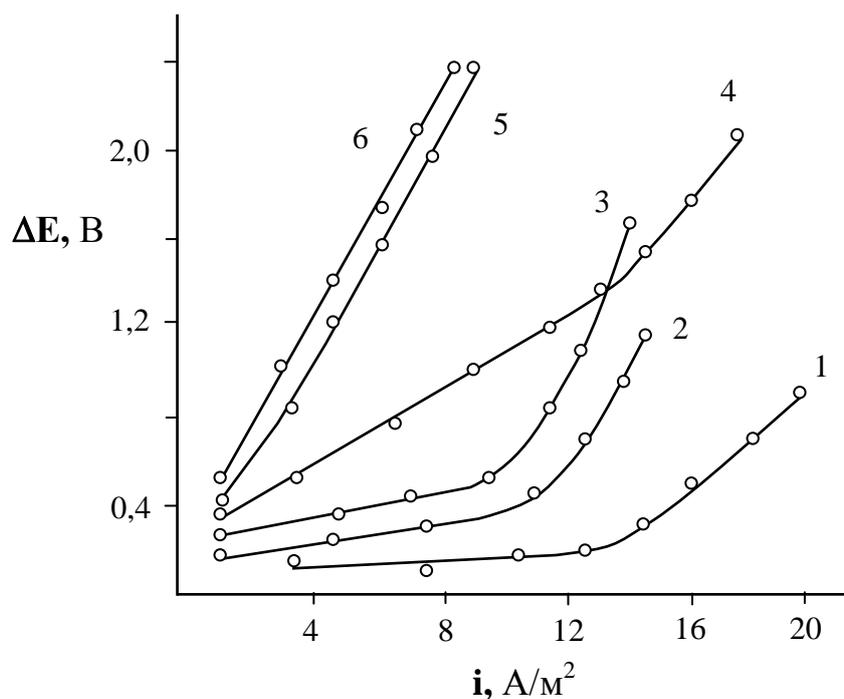
Уравнение (23) может быть использовано при расчете предельной плотности тока для смеси в истинных растворах. Если же содержание ПАВ в растворе выше ККМ, то следствием этого является резкое снижение коэффициентов диффузии мицелл по сравнению с ионами, так как число агрегации может составлять несколько десятков молекул [22]. При этом  $D_{NaCl} \gg D_{ПАВ}$  и вторым членом в скобках числителя уравнения (23) можно пренебречь. Проведя преобразования, получим

$$\frac{i_{limmix}}{i_{limNaCl}} = \frac{c_{0NaClmix}(\bar{t} - t)_{NaCl}}{c_{0NaCl}(\bar{t} - t)_{mix}} \quad (24)$$

Относительное изменение предельной плотности тока приведено в таблице 5. Как опытные, так и рассчитанные по уравнениям (23) и (24) данные показывают снижение предельной плотности тока с повышением содержания ПАВ в растворе. Более низкие значения опытных данных связаны, по-видимому, с экранированием части поверхностных фиксированных ионов мембран молекулами и мицеллами ПАВ, что не учитывается в расчете.

**ТАБЛИЦА 5** ПРЕДЕЛЬНЫЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ( $i_{lim}$ ) НА МЕМБРАНАХ МК-40 И ИХ ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ПОНИЖЕНИЕ ( $i_{rel}$ ) ПРИ РАЗЛИЧНОМ СОДЕРЖАНИИ ПАВ ( $c_{ПАВ}$ , моль/дм<sup>3</sup>) В СМЕСИ ХЛОРИДОВ И АЛКИЛСУЛЬФОНАТОВ НАТРИЯ С ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 10<sup>-2</sup> моль/дм<sup>3</sup>.

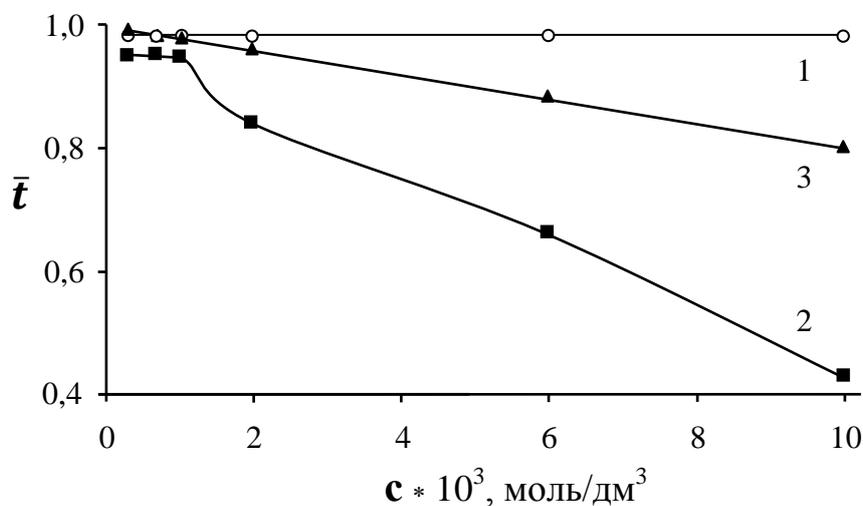
$c_{ПАВ}$	$i_{lim}$	$i_{rel}$	
		Эксперимент	Расчёт
0	12.0	1	1
$4 \cdot 10^{-4}$	11.3	0.94	0.99
$6 \cdot 10^{-4}$	11.0	0.92	0.99
$2 \cdot 10^{-3}$	10.6	0.88	0.92
$1 \cdot 10^{-2}$	8.2	0.68	0.70



**Рисунок 10** Вольт-амперные характеристики мембран МА-40, приведенных в равновесие со смесями хлорида и алкилсульфоната натрия с общей концентрацией  $0.02 \text{ моль/дм}^3$ , при содержании ПАВ в растворе,  $\text{моль/дм}^3$ : 1 – 0; 2 –  $6 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $8 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $1.4 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 6 –  $1 \cdot 10^{-2}$ .

Несколько иные особенности имеют поляризационные кривые в присутствии ПАВ на анионообменных мембранах [23] (рис. 10). С повышением содержания ПАВ в растворе до величины ККМ предельная плотность тока снижается, а затем начинает увеличиваться, причем перегиб на кривых сглаживается и они переходят в прямые. Такой ход изменения предельной плотности тока может быть объяснен следующим образом. С повышением содержания ПАВ в изомолярной смеси до ККМ вследствие малых величин коэффициентов диффузии ионов ПАВ снижается их число переноса в растворе. Это приводит к уменьшению числителя и одновременному увеличению знаменателя в уравнении (23), то есть к относительному снижению предельной плотности тока. С достижением ККМ из-за необменной сорбции ПАВ и деструкции мембран резко уменьшается разность чисел переноса противоионов в мембране и растворе. В результате согласно уравнению (24) предельный ток возрастает вплоть до потери мембранами электрохимической активности. Таким образом, концентрационная зависимость предельной плотности тока на

ионообменных мембранах в растворах ПАВ, большие ионы которых являются для мембран противоионами, имеет экстремальный характер с минимумом в области ККМ.



**Рисунок 11** Зависимость чисел переноса ( $\bar{t}$ ) ионов натрия в мембранах МК-40 (кривая 1) и хлора в МА-40 (кривая 2) и МА-41 (кривая 3) от концентрации ПАВ ( $c_{\text{ПАВ}}$ ) в смеси хлорида и алкилсульфоната натрия с общей концентрацией 0.02 моль/дм<sup>3</sup>.

Особенности механизма сорбции ПАВ мембранами четко проявляются при исследовании чисел переноса противоионов в мембранах [23]. Влияние концентрации ПАВ в растворе на числа переноса неорганических противоионов в мембранах показано на рис.11. Данные говорят об отсутствии влияния анионных ПАВ на числа переноса противоионов в катионообменных мембранах и о четкой концентрационной зависимости чисел переноса противоионов в анионообменных мембранах. При концентрациях ПАВ до ККМ ( $8 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) числа переноса практически не отличаются от исходных, а выше ККМ они уменьшаются, причем более сильно для мембраны МА-40. Это связано с относительно большей необменной сорбцией алкилсульфонатов (рис. 7). Кроме того, алифатическая природа ПАВ вызывает большее деструктурирующее воздействие мицелл на матрицу мембраны МА-40, чем на ароматическую матрицу мембраны МА-41. Полученные результаты указывают на предпочтительность сочетания мембран МК-40 и МА-41 в

электродиализаторах при электродиализе растворов, содержащих ионоактивные ПАВ алифатической природы.

Литературные источники отмечают влияние поверхностно сорбированных ПАВ на соотношение потоков разнозарядных ионов через мембраны [31, 35, 36, 37]. Это позволяет сделать вывод о существовании энергетического барьера на поверхности, затрудняющего перенос противоионов из раствора в мембрану. С целью количественной оценки и интерпретации этого энергетического барьера исследована температурная зависимость чисел переноса разнозарядных ионов в мембранах в присутствии ПАВ. Исследована электромембранная система:

катионообменная мембрана МК-40 - хлорид кальция ( $0.05 \text{ моль/дм}^3$ ) - хлорид натрия ( $0.05 \text{ моль/дм}^3$ ) - гексадецилпиридиний бромид ( $0.002 \text{ моль/дм}^3$ ),

Значения в скобках показывают эквивалентные молярные концентрации. Исследования проводились в интервале температур 293-323 К. Содержание ПАВ в растворе было выше ККМ при всех температурах. Опыты проводились в электродиализаторе, схема которого показана на рис 2. Секции аппарата содержали теплообменники, соединенные с термостатом. Центральная секция 4 заполнялась исследуемой смесью солей и ПАВ. В течение одного часа при 293 К и перемешивании проводилась сорбция ПАВ мембранами. После сорбции раствор секции 4 сливали, секция заполнялась новой порцией раствора, секции 3 и 5 – дистиллированной водой и при заданной температуре и плотности тока  $20 \text{ А/м}^2$  в течение одного часа проводился электролиз. После опыта растворы секций 3, 4 и 5 анализировались и по результатам анализа рассчитывались числа переноса ионов в мембранах.

Рабочая плотность тока была для исследуемых систем намного ниже предельной. Поэтому для расчета отношения чисел переноса противоионов в мембране мы использовали уравнение (9) для внутридиффузионной кинетики, обозначив индексом 1 однозарядные ионы, а индексом 2 – двухзарядные. Коэффициент разделения может быть выражен как отношение констант

скорости проникновения ионов 2 и 1 в мембрану через границу раздела раствор-мембрана:

$$T_{2,1} = k_2 k_1^{-1} \quad (25).$$

Температурная зависимость подвижностей и констант скорости подчиняется закону Аррениуса:

$$\bar{u}_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (26), \quad \bar{u}_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (27),$$

$$k_1 = A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \quad (28), \quad k_2 = A_4 \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) \quad (29).$$

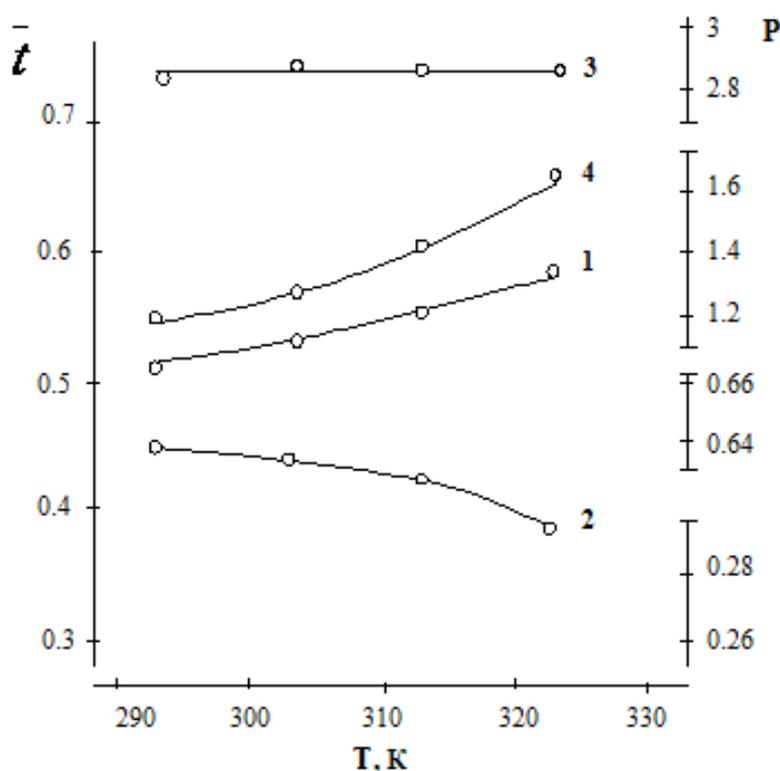
Подставив эти значения в уравнение (9) и приняв постоянным отношение концентраций ионов в растворе, а также учтя равенство энергий активации подвижностей минеральных ионов в данных типах мембран [10], будем иметь

$$\frac{\bar{t}_2}{\bar{t}_1} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (30),$$

где постоянная  $A = \frac{A_2 A_4 c_2}{A_1 A_3 c_1}$ ,  $\Delta E = E_4 - E_3$ .

Таким образом, отношение чисел переноса ионов 2 и 1, при наличии на поверхности мембраны энергетического барьера, должно зависеть от температуры. Вследствие того, что этот барьер образуется необменно сорбированными ионами ПАВ, основной вклад в его величину должны вносить силы электростатического отталкивания. Поэтому температурная зависимость должна проявляться в большей мере, когда ионы 1 и 2 являются разнозарядными.

На рис. 12 показаны температурные зависимости чисел переноса и коэффициентов селективной проницаемости для исследованных систем.

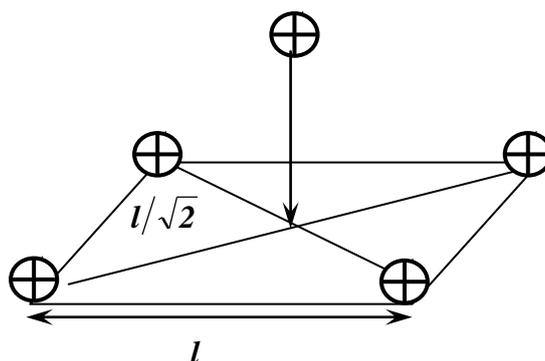


**Рисунок 12** Температурная зависимость чисел переноса ( $\bar{t}$ ) в мембране МК-40 ионов кальция (кривая 1), натрия (кривая 2), и коэффициентов селективной проницаемости ( $P$ ) кальций-натрий в отсутствие (кривая 3) и в присутствии (кривая 4) ПАВ.

Постоянство коэффициентов селективной проницаемости в отсутствие ПАВ (кривые 5 и 7) говорит об отсутствии энергетического барьера, препятствующего поглощению мембраной двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными. Снижение коэффициентов селективной проницаемости в присутствии ПАВ примерно в два раза удовлетворительно согласуется с литературными данными [35, 36]. Расчет  $\Delta E$  по отношению экспериментальных чисел переноса показал для системы МК-40 - кальций - натрий - гексадецилпиридиний величину 7.0 кДж/моль.

Интерпретация энергетического барьера проведена с использованием модели мембраны Теорелла-Майера-Сиверса [25, с.445], предполагающей равномерное распределение ионов в ионообменниках. Представим поверхность мембраны как плоскость с равномерно расположенными в углах квадратов фиксированными ионами с противоионами ПАВ. Здесь же расположены

необменно сорбированные ионы ПАВ, ориентированные полярными группами в раствор (рис. 13).



**Рисунок 13** Модель мембраны Теорелла - Майера – Сиверса.

Эти ионы создают электростатический барьер на поверхности мембраны, тем больший, чем выше заряд противоиона. Преодоление барьера связано с работой, которая может быть выражена как работа переноса заряда через систему зарядов того же знака. Ограничимся рассмотрением четырех ближайших зарядов. Для прохождения иона из раствора в мембрану необходимо совершить работу переноса заряда с расстояния, равного длине дебаевского радиуса в растворе заданной концентрации  $l/\kappa$ , до точки на поверхности мембраны равно удаленной от четырех необменно сорбированных ионов  $\frac{l}{\sqrt{2}}$ . Используя законы электростатики и свойство аддитивности электрических взаимодействий [48], работу перехода иона с зарядовым числом  $z$  из раствора в мембрану выразим как

$$W = 4 \int_{l/\kappa}^{l/\sqrt{2}} \frac{ze^2}{\epsilon x^2} dx \quad (31),$$

где  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $x$  – расстояние. Для системы из двух- и однозарядного ионов разность работ равна

$$W = W_2 - W_1 \quad (32).$$

Интегрирование уравнения (31) для одно- и двухзарядных ионов с учетом уравнения (32) позволяет найти выражение величины потенциального барьера

$$W = 4 \frac{e^2 \left( \frac{\sqrt{2}}{l} - \kappa \right)}{\varepsilon} \quad (33).$$

Расчет по уравнению (33) показал значение потенциального барьера 7.3 кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Исследование электромембранных систем с ПАВ позволяет сделать ряд обобщений:

1) Свойства ионообменных мембран в растворах, содержащих ПАВ, определяются коллоидно-химическим состоянием органического электролита. Взаимодействие разнополярных мембран и ПАВ при концентрациях в растворе ниже ККМ определяет повышение емкости мембран и снижение влагосодержания, тем большие, чем крупнее противоионы. Превышение ККМ вызывает резкое увеличение сорбции ПАВ по необменному механизму.

2) Электропроводность мембран в формах больших органических ионов на 2 - 3 порядка ниже, чем в минеральных формах и снижается с увеличением размеров противоионов и с уменьшением равновесной концентрации ПАВ.

3) Предельная плотность тока в электромембранных системах в присутствии ПАВ, как правило, снижается. Повышение предельной плотности тока имеет место при сочетании разнополярных мембран и ПАВ при концентрациях выше ККМ.

4) Присутствие ПАВ в растворах неорганических электролитов в концентрациях ниже ККМ практически не влияет на числа переноса минеральных ионов в мембранах. Превышение ККМ резко снижает селективность мембран вплоть до обращения полярности. Наименьшие изменения селективности имеют место при сочетании алифатических ПАВ и мембран с ароматической матрицей.

5) Необменная поверхностная сорбция ПАВ мембранами вызывает образование электростатического барьера для прохождения двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными.

### 3. МАССОПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Свойства промышленных ионообменных мембран не всегда отвечают требованиям производственных процессов, в которых используется метод электродиализа. Так высокая общая селективность мембран проявляется лишь в растворах малых концентраций [12, 25], что вызывает трудности при электро-мембранном концентрировании электролитов. Негативным свойством большинства мембран является их повышенная селективность к двухзарядным ионам по сравнению с однозарядными. Это вызывает выпадение осадков в секциях концентрирования электродиализаторов, что снижает эффективность мембранного процесса [49]. Поэтому возникает необходимость модифицирования ионообменных мембран. Особенно актуальным это представляется в связи с извлечением солей из морской воды [1], а также при обессоливании высоко-минерализованных вод [50].

Модифицирующее действие ПАВ на ионообменные мембраны впервые было отмечено в работах Сата [31, 35, 36, 37] при электро-мембранном разделении смесей электролитов с мембранами Неосепта. Было отмечено снижение коэффициентов селективной проницаемости мембран относительно двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными. Однако, поверхностный слой мономерных ПАВ, связанный с матрицей мембран слабыми дисперсионными силами, легко разрушается при электродиализе. Это потребовало разработки новых приемов модифицирования, способствующих стабилизации модификатора и сохранению позитивных свойств мембран.

Были проведены поверхностные модификации мембран полиэлектролитами [51, 52, 53, 54]. Было показано, что селективное выделение ионов натрия из смесей с ионами щелочноземельных металлов может быть осуществлено при поверхностном модифицировании мембран полиэтиленполиамином [51] и другими полиэлектролитами. Эффективность обработки катионообменных мембран азотсодержащими полиэлектролитами повышается с понижением рН, так

как 90 % функциональных групп полиэлектролита не вступает в ионный обмен с мембраной, а их протонизация в кислой среде увеличивает плотность положительного заряда поверхности [52]. Авторами работы [53] показано, что чем выше компактность мультислоев полиэлектролита на поверхности мембраны, тем выше плотность заряда и селективность мембран к однозарядным ионам. Величина энергетического барьера для прохождения двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными через поверхность мембраны, обработанную полиэлектролитом, оценена автором работы [54] величиной около 10 кДж/моль.

Существенное увеличение зарядовой селективности может быть осуществлено осаждением на поверхности мембран веществ с малой подвижностью - красителей, природных полимерных кислот [55]. Предложен оригинальный способ повышения селективности мембраны МА-40 к однозарядным ионам путем экранизации поверхности ацетатцеллюлозной обратноосмотической мембраной [56].

Первоначально проявление мембранами зарядовой селективности объяснялось электростатическими причинами. Рассматриваемая в [57] математическая модель мембраны с модифицированной поверхностью позволяет описывать конкурирующий перенос противоионов через ионообменные мембраны. Влияние модифицирующего слоя учитывается с помощью безразмерных коэффициентов, пропорциональных сопротивлению слоя ионам данного сорта. При разделении однозарядных и многозарядных ионов, протекание тока через мембрану сопровождается преимущественным переносом однозарядных противоионов. Концентрационные профили в мембране формируются таким образом, что диффузия многозарядного иона препятствует суммарному переносу этих ионов, а диффузия однозарядного иона, наоборот, увеличивает их суммарный перенос. Наличие модифицирующего слоя оказывает значительное влияние на селективность при малых плотностях тока. Однако, в предельном состоянии, когда свойства системы определяются свойствами раствора и не зависят от разделительных свойств мембран, модифицирующий слой не влияет на селективность мембран.

Известно, что селективность в значительной степени зависит от гидратационных характеристик как ионообменника, так и ионов в растворе [25]. В настоящее время признано, что селективность мембран по отношению к противоионам раствора определяется балансом энергии гидратации ионов и гидрофильности мембран, а также размерами частично гидратированных ионов [58]. Такой подход позволяет проводить исследования по разделению ионов с одинаковой величиной заряда, что актуально при выделении ионов из смесей, например, при разделении нитрат- и хлорид-ионов. Получение мембран с регулируемым гидрофильно-липофильным балансом является перспективным направлением в области модифицирования ионообменных мембран.

В настоящее время модифицирование мембран с целью повышения селективности осуществляется несколькими группами методов [58]: увеличением сшивки мембран, формированием заряженных поверхностных слоев, уменьшением гидрофобности путем введения специфических групп, пропиткой гидрофильными составами, действием фотоиррадиации, использованием термической чувствительности мембран. Не касаясь данных по изменению селективности ионообменных мембран путем образования ковалентных связей или использования внешних источников энергии рассмотрим результаты объемного и поверхностного модифицирования.

В работе [59] изменение гидрофильно-липофильного баланса анионообменной мембраны на основе смолы Amberlite IRA -400 проводилось путем объемной пропитки этиленгликолями или смесями их с эфирами. Органические модификаторы группировались у фиксированных ионов, что способствовало преимущественному переносу через мембрану более гидратированных противоионов, например, сульфат-ионов по отношению к хлорид-ионам. Недостатком метода является растворимость гликолей в воде, что требует непрерывной подпитки мембраны модификатором. Для этого электродиализ проводили в смешанных водно-гликолевых растворах. Более перспективным представляется метод получения композитных мембран на основе анионообменных мембран и полипиррола в присутствии ионов

трехвалентного железа [60,61]. Основой служили мембраны, содержащие сильноосновные анионообменные группы. Путем погружения мембраны, уравновешенной с раствором хлорида железа, в водный раствор пиррола получали объемно модифицированную мембрану с равномерным распределением полипиррола. В случае же погружения мембраны, пропитанной пирролом, в раствор, содержащий ионы трехвалентного железа, проходило только поверхностное модифицирование полипирролом [61]. Исследование селективности полученных мембран в хлорид-сульфатных растворах показало увеличение ее к хлорид-иону, особенно для поверхностно модифицированных мембран. Это связано автором с гидрофобизацией мембран полипирролом. Показано также повышение сродства поверхностно модифицированных мембран к нитрат-иону. Константы равновесия ионного обмена нитрат-хлор составили для мембран Neosepta AM-1 4.84. Развитием данного направления являются работы по получению композитов на основе полианилина [62, 63].

Результаты формирования отрицательно заряженных слоев продукта конденсации нафталинсульфоната натрия с формальдегидом на поверхности анионообменных мембран изложены в работе [64]. Показано снижение относительных чисел переноса сульфат-хлорид в присутствии модифицирующего слоя тем большее, чем ниже концентрация раствора. Показано также повышение селективности модифицированных мембран к ионам фтора, брома и нитрата относительно ионов хлора.

Одной из проблем, возникающих при электродиализе, является загрязнение ионообменных мембран ПАВ, присутствующих в технологических и природных растворах. Эти проблемы решаются формированием слоя полиэлектролита [31, 65] или слоя полипиррола [66, 67] на поверхности мембран. Модифицирующий слой вызывает сильное электростатическое отталкивание, препятствуя адсорбции больших органических ионов. В случае мембран, модифицированных полипирролом, задержка больших органических ионов превосходит увеличение их сродства, повышающегося за счет гидрофобизации мембран.

Приведенные литературные данные указывают на достаточно высокую эффективность объемного и поверхностного модифицирования ионообменных мембран. Однако многообразие модифицирующих агентов позволяет предположить значительное расширение вариантов модифицирования мембран органическими электролитами. При этом представляет интерес изучение механизма взаимодействия органических электролитов с мембранами, знание которого может быть использовано при их направленном модифицировании.

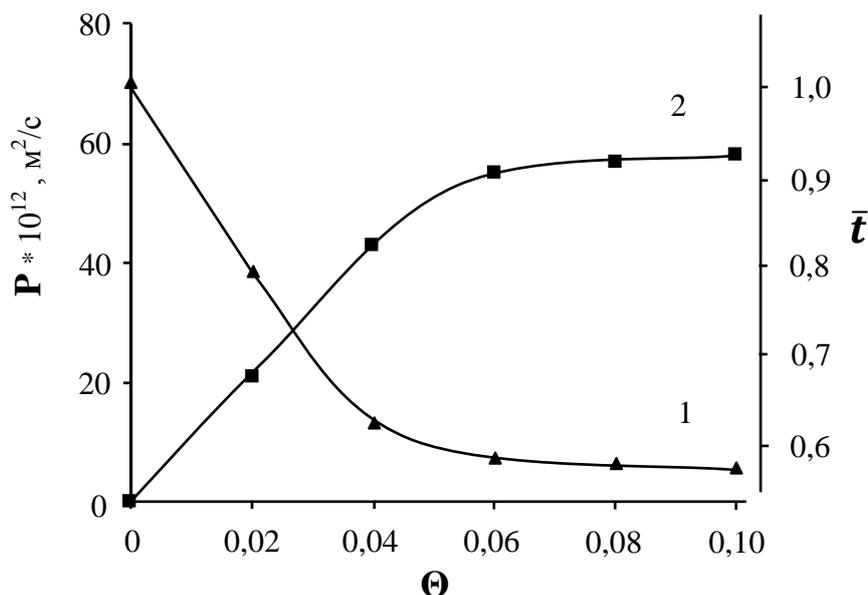
### **3.1 Объемное модифицирование мембран**

Результаты, приведенные в предыдущем разделе, указывают на возможность насыщения ионообменных мембран большими органическими ионами с сопутствующей этому процессу гидрофобизацией. Если исключить расклинивающее действие ПАВ на мембраны, то такая возможность должна способствовать уменьшению доли межгелевых участков мембран, гидрофобизации объема и поверхности мембран, а также исключению доннановски сорбированного электролита. Это должно изменять элементарные пути массопереноса в мембранах, повышая их селективные свойства. Однако, низкая закрепляемость ПАВ на мембранах не позволяет считать такую модификацию долговечной.

Свойства модифицированных ионообменных мембран могут быть стабилизированы, если ограничить подвижность поглощенных мембраной ПАВ и тем самым закрепить положение гидрофобных участков в их структуре. Этого можно достичь модифицированием мембран ПАВ, растворимость которых является функцией рН, например, аминами, карбоновыми кислотами и т.д. Принципиальная возможность такого модифицирования показана в работе [68]. С целью повышения селективных свойств мембран МК-40 при концентрировании электролитов исследован процесс модифицирования их ацетатом 3(4-гидрокси-3,5-дитретбутил)фенил-1-аминопропана (основание Манниха). Гидроксидная форма данного соединения практически нерастворима в нейтральной и слабощелочной среде. Образцы мембран массой 1г

выдерживались в растворе соли с концентрацией 0.01 моль/дм<sup>3</sup> при различном времени контакта. Концентрация амина определялась спектрофотометрически при длине волны 279 нм. Степень насыщения мембран рассчитывалась как отношение количества поглощенных мембраной молей амина к обменной емкости. После поглощения амина мембраны обрабатывались раствором гидроксида натрия, в результате чего амин выделялся в фазе мембраны в виде малорастворимого соединения. Коэффициенты диффузионной проницаемости мембран и числа переноса в них противоионов определялись по методикам, приведенным в разделе 2.

На рис. 14 приведены кинетические характеристики модифицированных мембран. Снижение, а затем стабилизация коэффициента проницаемости и одновременное повышение чисел переноса противоионов при повышении степени насыщения мембран модификатором указывают на достаточно высокий эффект модифицирования.



**Рисунок 14** Зависимость коэффициентов проницаемости мембран МК-40 ( $P$ ) (кривая 1) и чисел переноса в них противоионов ( $\bar{t}$ ) (кривая 2) в растворе гидроксида натрия с концентрацией 5 моль/дм<sup>3</sup> от степени насыщения ( $\Theta$ ) 3(4-гидрокси- 3,5- дитретбутил) фенил-1-аминопропаном.

Блокирование межгелевых участков мембран способствует исключению коионов из фазы мембран и переносу противоионов по цепи фиксированных

ионов. Степень насыщения около 0.06 является достаточной для того, чтобы транспортные характеристики были постоянными, и по-видимому, соответствует доле крупных межгелевых участков мембран. Изменение чисел переноса показывает, что неселективная в растворе с концентрацией 5 моль/дм<sup>3</sup> (число переноса 0.5) мембрана после модифицирования становится высокоселективной (число переноса > 0.9). Электродиализ раствора гидроксида натрия с концентрацией 5 моль/дм<sup>3</sup> в течение нескольких часов показал лишь незначительное снижение чисел переноса ионов натрия в мембране (от 0.93 до 0.92), что указывает на достаточно хорошую закрепляемость модификатора.

Повышение общей селективности ионообменных мембран объемным модифицированием может быть использовано при электромембранном концентрировании электролитов. Однако, следуя принципу проявления селективности как конкурирующей сольватации [25, с.187], можно предположить, что гидрофобизация межгелевого пространства мембран должна вызвать повышенную селективность модифицированных мембран к менее гидратированным в растворе ионам. Особый интерес это представляет для анионообменных мембран, обладающих меньшей селективностью в сравнении с катионообменными.

С использованием вышеописанного принципа исследован процесс модифицирования анионообменных мембран МА-40 путем сорбции анионов высших жирных кислот с последующей обработкой минеральной кислотой и изучены их физико-химические свойства [69]. Мембраны в хлоридной или гидроксидной форме помещались в растворы каприната, лаурата или мирилата натрия с концентрацией, близкой к ККМ, но не превышающей ее (соответственно 97.0, 28.4 и 6.9 ммоль/дм<sup>3</sup>). Насыщение мембран карбоксилат-ионами проводилось при постоянных температурах в интервале от 298 до 323К. Через определенные промежутки времени определяли содержание анионов кислот в растворе и по данным анализа рассчитывали степень насыщения мембран, как это показано выше. Обменная емкость мембран составляла 1.88 и 2.79 ммоль/г соответственно в растворах хлорида натрия и хлороводородной

кислоты с концентрацией 0.1 моль/дм<sup>3</sup>. После сорбции мембраны обрабатывали хлороводородной кислотой, в результате чего в их фазе образовывались свободные жирные кислоты.

Для исследования процесса модифицирования мембран применены следующие методы. Состояние поверхности мембран исследовано методом измерения краевого угла смачивания. Высокая восприимчивость этого метода к изменению различных факторов [22] позволяет проводить оценку их влияния на состояние поверхности. Измерялись краевые углы смачивания мембран водой и растворами хлорида, сульфата и ацетата натрия. По величинам косинуса краевого угла  $\theta$  и значениям поверхностного натяжения на границе раздела раствор-воздух  $\sigma_0$  рассчитывалась работа смачивания мембран  $W$  по уравнению [22]:

$$W = \sigma_0 \cos \theta \quad (34).$$

Влагосодержание мембран определялось гравиметрически. По полученным данным рассчитывали коэффициент влагоемкости как отношение числа миллимолей воды в одном грамме мембраны к обменной емкости. Диффузионную проницаемость измеряли в двухсекционной ячейке с исследуемой мембраной. Коэффициенты проницаемости мембран рассчитывали по простому интегральному уравнению потока диффузии [44]. Электропроводность мембран определялась контактно-разностным методом [13] при 298 К по активному сопротивлению мембран, измеренному на импедансметре ВМ 507 при частоте переменного тока 16 кГц. Числа переноса противоионов в мембранах вычисляли из потоков ионов при электродиализе по схеме, показанной на рис.2. ИК-спектроскопические исследования измельченных срезов мембран, спрессованных с бромидом калия [70], проводили на приборе "Specord 75 IR" в интервале 4000 - 400 см<sup>-1</sup> [71].

Исследование процесса сорбции карбоксилат-ионов (C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>) мембранами выявило экспоненциальный характер зависимости степени насыщения мембран от времени. Скорость сорбции снижалась с повышением молярной массы сорбируемого аниона. При этом в случае миристана натрия предельная сорбция достигалась при степени насыщения 8.1%, что объясняется стерическими

затруднениями. Было выявлено уменьшение эффективной энергии активации сорбционного процесса с увеличением числа углеродных атомов в насыщающем мембрану ионе. Это связано с усилением дисперсионных взаимодействий молекул сорбата с матрицей мембраны. Физико-химические свойства мембран показаны в таблице 6.

**ТАБЛИЦА 6** ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕМБРАН МА-40 В ПРОЦЕССЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ.

Противоион	$\Theta$	$W_1$	$W_2$	$K_{w1}$	$K_{w2}$	$E_s$
Cl <sup>-</sup>	-	41.6	41.6	12.2	12.2	-
Cl <sup>-</sup> , C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COO <sup>-</sup>	4.91	41.8	41.5	12.2	8.28	26.0
Cl <sup>-</sup> , C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COO <sup>-</sup>	4.94	40.7	40.6	11.8	8.26	22.9
Cl <sup>-</sup> , C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COO <sup>-</sup>	5.04	40.4	40.0	11.8	7.97	20.8

$\Theta$  – степень насыщения мембран карбоксилат-ионами, %;

$W_1$  и  $W_2$  – влагосодержание мембран;

$K_{w1}$  и  $K_{w2}$  – коэффициенты влагоемкости мембран, количество моль H<sub>2</sub>O отнесенное к обменной емкости;

$E_s$  – эффективная энергия активации процесса сорбции, кДж/моль.

Насыщение мембран: 1 – карбоксилат-ионами; 2 – карбоновыми кислотами.

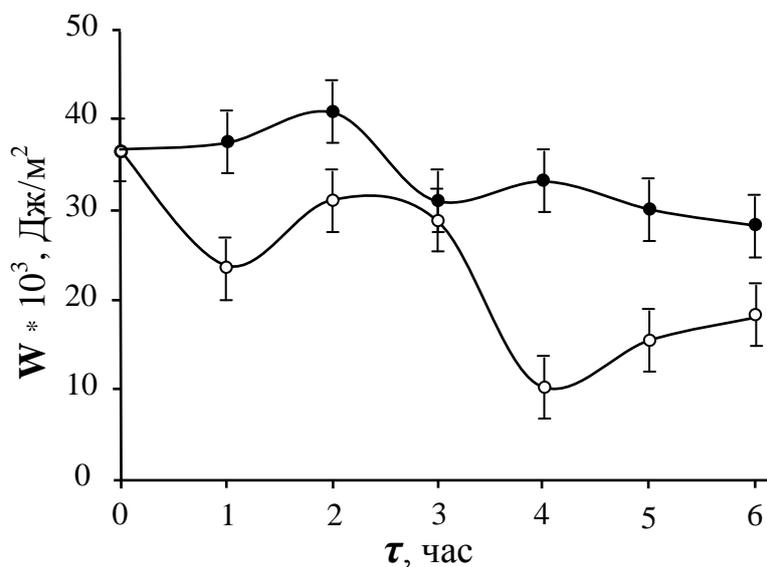
Насыщение хлоридной формы мембран капринат-ионами несколько повышает влагосодержание и коэффициент влагоемкости, что связано с большей степенью гидратации карбоксилат-ионов по сравнению с хлорид-ионами [2, с.546]. С увеличением же размеров насыщающих мембрану анионов гидрофобизация мембран повышается.

ИК-спектроскопическое исследование исходных и модифицированных капринат-ионом мембран показало увеличение интенсивности полос поглощения в области 3600-3200 см<sup>-1</sup>, свидетельствующее о большем содержании воды в мембране [72]. Уменьшение интенсивности этих полос имело место при исследовании мембран, насыщенных лаурат- и мирилат-ионами. Присутствие карбоксилат-ионов в мембране подтверждено наличием полосы 1552 см<sup>-1</sup>, отражающей валентные колебания карбоксильных групп и увеличением интенсивности полос валентных колебаний метильных и

метиленовых групп ( $2952-2800\text{ см}^{-1}$ ) [72]. Наблюдалось наличие в спектрах пиков в области  $1680-1600\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям связи С-N и С-N-R. Это свидетельствует о химическом взаимодействии карбоксильной группы сорбата с вторичными атомами азота матрицы мембран.

После кислотной обработки мембран в ИК-спектрах появляется полоса  $1720\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям карбонильной группы кислоты, и полоса  $1284\text{ см}^{-1}$ , указывающая на наличие в мембране свободной жирной кислоты [72]. Это влияет на содержание и состояние воды в порах мембраны. На гидрофобизацию мембраны указывает уменьшение интенсивности полос  $3500 - 3100\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям ассоциатов вода - вода и вода - NH-группа.

Одной из стадий электромембранного процесса является переход ионами границы раздела раствор-мембрана. Состояние поверхности и ее гидрофильно-липофильные свойства играют важную роль при селективном поглощении противоионов мембраной [73]. На рис. 15 показаны кинетические зависимости работы смачивания мембран. Кривые содержат экстремумы, что позволяет проследить механизм сорбции модификатора.



**Рисунок 15** Зависимость работы смачивания ( $W$ ) поверхности мембран МА-40 дистиллированной водой от времени сорбции ( $\tau$ ) лаурата натрия (кривая 1) и лауриновой кислоты (кривая 2).

Обращает на себя внимание изменение работы смачивания при сорбции лаурата натрия (кривая 1). Максимумы на кривой с течением времени уменьшаются по ширине, а их верхняя точка - по абсолютному значению. Это можно объяснить следующим образом. В начале происходит сорбция лаурат-иона за счет дисперсионных взаимодействий его радикала с матрицей мембраны. Это сопровождается ориентацией полярных групп в раствор и увеличивает гидрофильность поверхности мембраны. Далее начинается процесс ионного обмена, в результате чего углеводородная часть лаурат-иона ориентируется в раствор, повышая гидрофобность поверхности. Этот процесс сменяется образованием нового слоя лаурата за счет дисперсионных взаимодействий углеводородных частей лаурат-ионов и относительной гидрофилизацией поверхности. Однако, вследствие заполнения поверхностных слоев обменно сорбированными ионами лаурата проникновение новых порций лаурат-ионов в межгелевые промежутки мембран определяется внутримембранной диффузией, и следующий цикл растягивается во времени. Описанный механизм сорбции не является абсолютным, так как вследствие неоднородности мембран возможно одновременное протекание молекулярной сорбции и ионного обмена.

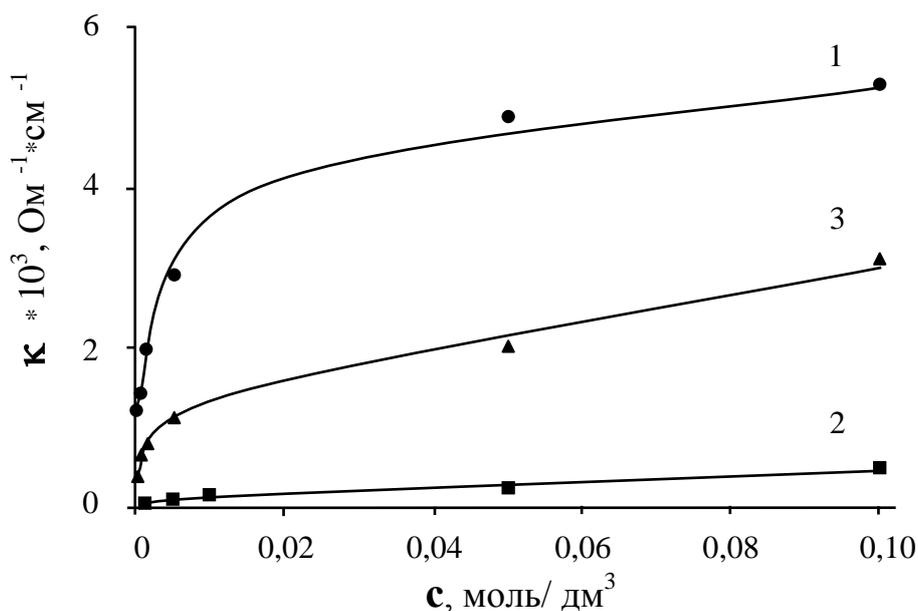
Ход зависимости работы смачивания мембраны, модифицированной лауриновой кислотой (рис. 15, кривая 2), в основном повторяет зависимость, характерную для лаурата, но экстремумы немного сдвинуты в сторону большего времени процесса модифицирования. При этом абсолютные значения работы смачивания гораздо ниже, что указывает на значительную гидрофобизацию поверхности мембран.

**ТАБЛИЦА 7 РАБОТА СМАЧИВАНИЯ МЕМБРАН МА-40 ( $W \cdot 10^7$ , Дж/моль) В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 0.1 МОЛЬ\*ЭКВ/ДМ<sup>3</sup> И ЧИСЛА ГИДРАТАЦИИ ПРОТИВОИОНОВ В РАСТВОРЕ ( $K$ , МОЛЬ Н<sub>2</sub>О/ЭКВ).**

Электролит	$W_{исх}$	$W_{мод}$	$W_{исх}/W_{мод}$	$K$
NaCl	43.9	24.0	1.83	5
CH <sub>3</sub> COONa	23.6	17.1	1.38	11
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28.1	23.9	1.18	6

В таблице 7 приведены величины работы смачивания, полученные для исходных мембран и образцов со степенью насыщения лауриновой кислотой 6.2 % при контакте мембран с растворами различных солей. Максимальное снижение работы смачивания имеет место для раствора хлорида натрия, что связано со свойствами хлорид-иона как наименее гидратированного.

Одной из важнейших электрохимических характеристик мембран является их электропроводность. Модифицирование мембран изменяет соотношение элементов их гетерогенной структуры, что должно повлечь за собой изменение электропроводности. На рис. 16 показаны концентрационные зависимости электропроводности исходных и модифицированных мембран. Характер зависимости для немодифицированной мембраны (кривая 1) соответствует известным данным [74] и указывает на проявление мембраной электрохимической активности.



**Рисунок 16** Зависимость электропроводности мембран МА-40 ( $\kappa$ ) в хлор-форме (кривая 1), сорбирувавших лаурат-ионы (кривая 2) и насыщенных лауриновой кислотой (кривая 3) от концентрации равновесного раствора хлорида натрия ( $c$ ). Степень насыщения мембран органическими противоионами 0.09.

Сорбция мембраной лаурата натрия (кривая 2) резко снижает электропроводность вследствие низкой подвижности органического противоиона, а линейный характер зависимости указывает на потерю

мембраной электрохимической активности. Кривая 3 для мембраны, модифицированной лауриновой кислотой, носит промежуточный характер. Электропроводность мембраны примерно вдвое ниже, чем немодифицированной, так как часть ее межгелевого пространства занята свободной лауриновой кислотой и не проводит тока. Однако, она в несколько раз выше, чем у мембраны, сорбирующей лаурат-ионы.

Полученные результаты позволяют оценить структурные изменения в мембранах при насыщении их органическими веществами. Для описания электротранспорта ионов в двухфазной системе, какой можно представить ионообменную мембрану, состоящую из фаз геля и межгеля, применяют принцип обобщенной проводимости [75]. Из положений этого принципа вытекает, что при линейной зависимости между логарифмами электропроводности мембраны и раствора тангенс угла наклона прямой соответствует объемной доле межгелевой фазы. Обработка данных рис. 16 в соответствии с этим положением показала величины: 0.23 – немодифицированной мембраны МА-40, 0.51 – для сорбирующей лаурат-ионы и 0.28 – для модифицированной лауриновой кислотой. Значение для исходной мембраны соответствует литературным данным [76] и характеризует мембрану как микрогетерогенную. Сорбция лаурата резко повышает долю межгелевых промежутков, по-видимому, вследствие расклинивающего действия ПАВ между смолой и инертной связкой. При этом мембрана приобретает пористый характер [77]. Перевод же лаурата в свободную кислоту способствует снижению доли межгеля и приближает структуру мембраны к исходной. Это позволяет предположить, что объемное модифицирование мембран лауриновой кислотой не должно заметно влиять на общую селективность мембран. Гидрофобизация же объема и поверхности мембран при этом должна способствовать электромембранному разделению ионов с различной степенью гидратации в растворе. Транспортные характеристики мембран показаны в таблице 8.

**ТАБЛИЦА 8** ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН МА-40 В ХЛОРИД-ФОРМЕ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ.

Противоион / Модификатор	$\Theta$	$d$	$E_a$	$\bar{t}$
Cl <sup>-</sup>	-	6.8	15.3	0.91
Cl <sup>-</sup> / C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	17.9	5.8	15.3	0.99
Cl <sup>-</sup> / C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	16.5	2.2	57.4	0.98

$d$  – коэффициент проницаемости ( $d \cdot 10^9$ , м<sup>2</sup>/с);

$\Theta$  – степень насыщения, %;

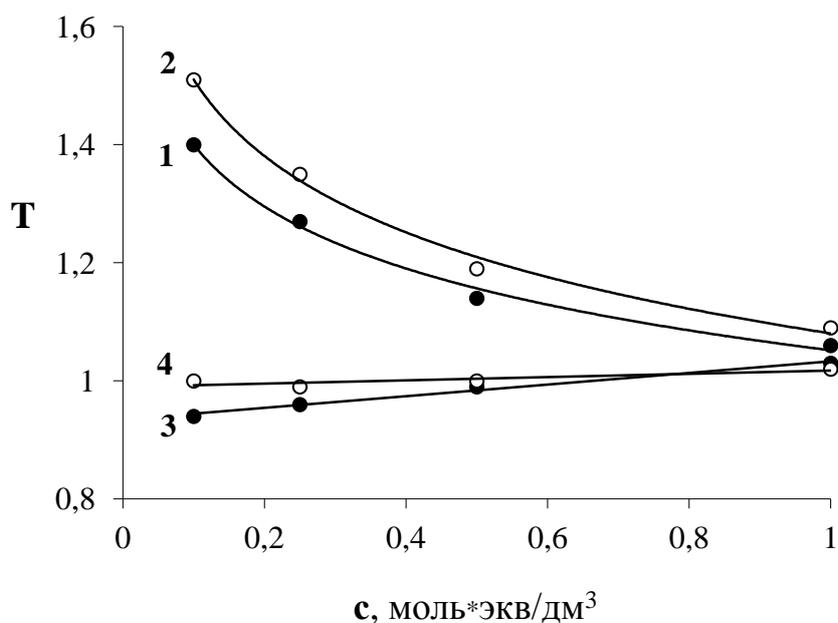
$E_a$  – эффективная энергия активации процесса диффузии противоионов в мембране, кДж/моль;

$\bar{t}$  – число переноса хлорид-иона.

Характеристики определены для раствора хлорида натрия с концентрацией 0.1 моль/дм<sup>3</sup>.

Коэффициенты проницаемости хлорида натрия в модифицированных мембранах ниже, чем в исходных, причем этот эффект увеличивается с повышением молярной массы модификатора. Если при модифицировании мембран каприновой кислотой энергетический барьер, который надо преодолеть соли при диффузии в мембранах, еще не повышается, то в присутствии лауриновой он резко возрастает. Это позволяет сделать вывод о лауриновой кислоте как активном модификаторе. Повышение же чисел переноса противоионов в модифицированных мембранах указывает на преобладание фактора гидрофобизации мембран над некоторым увеличением доли межгелевых участков.

На рис. 17 показаны результаты электромембранного разделения эквивалентных смесей электролитов с исходными и модифицированными лауриновой кислотой мембранами. Данные подтверждают высказанные ранее предположения.



**Рисунок 17** Зависимость коэффициента разделения ( $T$ ) противоионов  $Cl^- - CH_3COO^-$  (кривые 1,2) и  $Cl^- - SO_4^{2-}$  (кривые 3,4) от их суммарной концентрации в растворе ( $c$ ) для мембран МА-40: 1, 3 – до модифицирования; 2, 4 – после модифицирования лауриновой кислотой.

Коэффициенты разделения хлорид-сульфат и хлорид-ацетат для модифицированных мембран выше, чем для исходных. Разница коэффициентов разделения тем больше, чем ниже суммарная концентрация растворов, подвергаемых электродиализу. Такие зависимости действительны при относительно низких концентрациях смесей, а повышение общей концентрации до 1 моль/дм<sup>3</sup> практически сглаживает эффект модифицирования. Следует предположить, что для перехода границы раздела раствора и гидрофобизированной мембраны ионам необходимо преодолеть потенциальный барьер, что связано с процессом дегидратации. Так как ионы в разбавленных растворах сильнее гидратированы [2], то для них гидрофобизирующее действие мембраны проявляется в большей степени.

Таким образом, гидрофобизация ионообменных мембран путем объемного модифицирования вызывает повышение их селективности. Изменение поверхностных и объемных характеристик мембран качественно согласуется с проявлением мембранами электротранспортных свойств.

## 3.2 Модифицирование мембран полиэлектролитами

Несмотря на достаточно большое количество исследований по модифицированию ионообменных мембран полиэлектролитами, некоторые вопросы остаются недостаточно изученными. К ним относятся исследование механизма модифицирования и выявление вклада электростатических и гидратационных составляющих в проявление селективности модифицированных мембран.

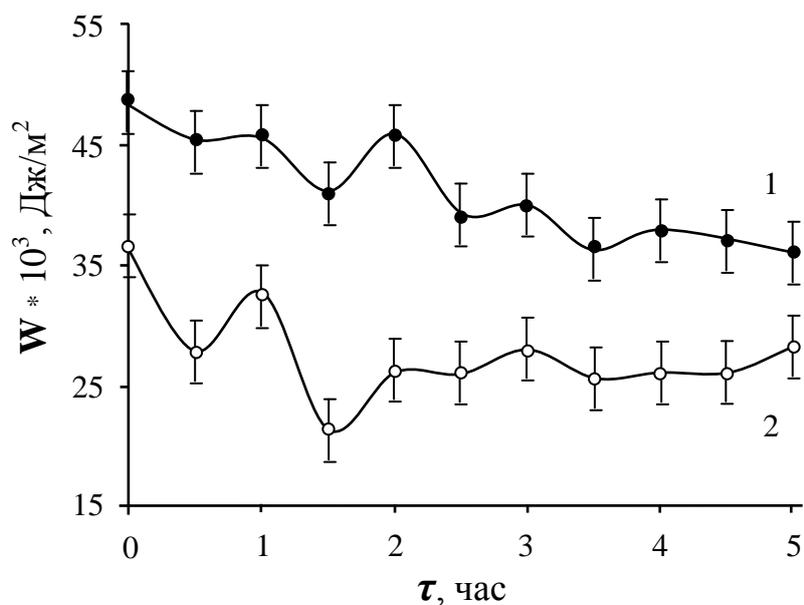
Нами проведено исследование процесса модифицирования ионообменных мембран МК-40 и МА-40 полиэлектролитами соответственно полидиметилдиаллиламмоний хлоридом (ПДДА) и полистиролсульфонатом натрия (ПСС) [78, 79, 80]. Модификаторы выбраны по принципу различия в химической природе (ароматической и алифатической) углеводородной матрицы мембраны и полиэлектролита. Средняя молярная масса ПДДА составляла 70 тыс. а.е.м., масса элементарного звена 161.5 а.е.м. Средняя молярная масса ПСС была 200 тыс. а.е.м., а масса элементарного звена 206 а.е.м. Сорбцию полиэлектролитов проводили выдерживанием образцов мембран в их растворах с концентрацией 2 г/дм<sup>3</sup> при 298 К в течение 24 часов. В процессе сорбции в течение первых 5 часов через 0.5 часа и по окончании процесса проводились измерения краевого угла смачивания. ИК-спектроскопические исследования и изучение электрохимических свойств мембран проводились по тем же методикам, что и в предыдущем разделе.

ПДДА и ПСС имеют высокую концентрацию заряда (соответственно 6 и 5 ммоль на один грамм сухого вещества). Поэтому следует ожидать, что взаимодействие поверхности мембран с полиионами модификаторов должно иметь электростатический характер. ИК-спектроскопическое исследование модифицированных мембран показало присутствие полиэлектролитов на поверхности. При исследовании катионообменных мембран, модифицированных ПДДА, это подтверждено наличием в спектре пика поглощения 1530 см<sup>-1</sup>, соответствующего колебаниям связи C-N, и максимумов поглощения в областях 2650-2600 и 1350-1310 см<sup>-1</sup>, указывающих на

взаимодействие сульфогрупп и атомов четвертичного азота с образованием связей ионного типа [72]. В спектрах наблюдалось увеличение ассоциации воды возле сульфогрупп по сравнению с немодифицированными мембранами, на что указывало смещение пиков поглощения от 3310-3240 до 3200-3180  $\text{см}^{-1}$ . Уменьшение содержания разупорядоченной воды в мембране, связанное с гидрофобизацией поверхности, было выражено слабо (области поглощения 3580-3500, 3420-3400  $\text{см}^{-1}$ ). Это связано, по-видимому, с малым количеством сорбированного ПДДА.

При ИК-спектроскопическом исследовании мембран МА-40, модифицированных ПСС, выявлено наличие в спектрах пиков поглощения 1150 и 1200  $\text{см}^{-1}$ , что указывало на присутствие солевой формы сульфогруппы. Выявлено появление полосы поглощения 1330  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям связи S-N. Это свидетельствует о взаимодействии сульфогрупп модификатора с функциональными группами мембраны с образованием "квасисульфамидной" связи. Образование прочных ассоциатов сульфогрупп с вторичными и четвертичными атомами азота мембраны подтверждается соответственно полосами поглощения 2710 и 2660-2620  $\text{см}^{-1}$ . Некоторое увеличение содержания воды в поверхностном слое мембраны (область 3500-3100  $\text{см}^{-1}$ ) связано с высокой гидратацией сульфогрупп полиэлектролита.

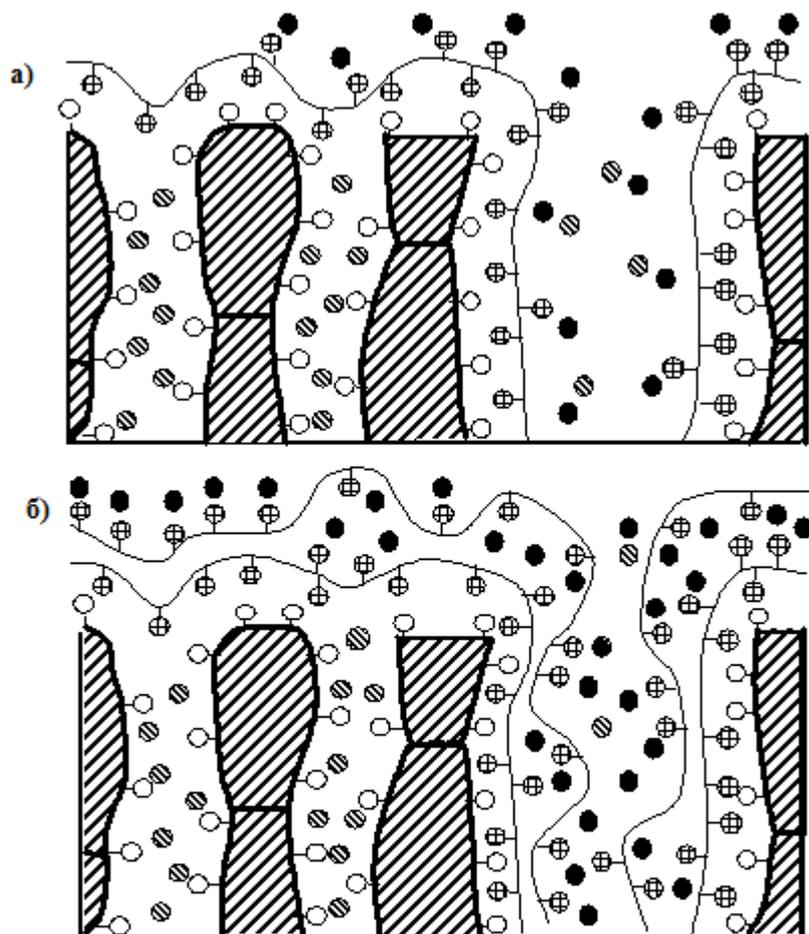
Полученные данные указывают на формирование на поверхности мембран заряда, противоположного по знаку заряду фиксированных ионов с ориентацией в сторону раствора. Однако, наличие в строении полиэлектролитов гидрофобной матрицы должно в какой-то степени компенсировать этот эффект. На рис. 18 показаны кинетические зависимости работы смачивания мембран в процессе модифицирования.



**Рисунок 18** Зависимость работы смачивания ( $W$ ) поверхности дистиллированной водой от времени сорбции ( $\tau$ ) полиэлектролитов мембранами: МК-40 – ПДДА (кривая 1), МА-40 – ПСС (кривая 2).

Зависимости имеют осциллирующий характер, а их отрицательный наклон указывает на увеличивающуюся гидрофобизацию поверхности мембран. Волнообразный характер кривых связан с особенностями механизма сорбции и формированием на поверхности мембран мультислоев полиэлектролита. Уменьшение работы смачивания в начале процесса, указывающее на гидрофобизацию поверхности, объясняется ионообменным механизмом сорбции полиионов на границе раздела полимерной части мембраны с внешним раствором (рис.19а). При этом часть полимерной цепи модификатора связывается с инертным наполнителем (полиэтилен) или с участками ионита с пониженной плотностью заряда за счёт гидрофобного взаимодействия. При этом соответствующие этой части функциональные группы модификатора ориентируются в раствор. Сорбция второго слоя осуществляется так, что гидрофобные части полиионов этого слоя взаимодействуют с гидрофобными частями первого слоя, а соответствующие им функциональные группы способствуют некоторой гидрофиллизации поверхности (рис.19б). Аналогично взаимодействуют гидрофильные участки

первого и второго слоёв, что вызывает появление гидрофобных участков во втором слое.



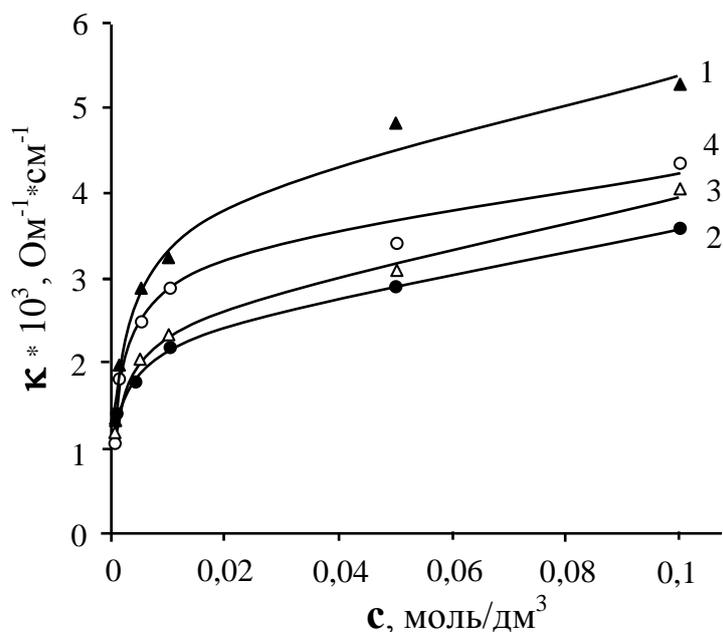
Обозначения:

-  - матрица ионита с фиксированными ионами
-  - противоион
-  - коион
-  - полиион
-  - инертный наполнитель

**Рисунок 19** Схема формирования слоёв полиэлектrolита на поверхности ионообменной мембраны: а) образование монослоя; б) двухслойная сорбция.

Подобные изменения могут осуществляться и при формировании последующих слоёв модификатора, однако они значительны лишь в первые 2-2.5 часа. После этого процесс стабилизируется и по истечении 24 часов работа смачивания катионообменной и анионообменной мембран составляет соответственно  $36 \cdot 10^{-3}$  и  $33 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

Выявленные особенности механизма сорбции полиэлектrolитов определяют электрохимические свойства мембран.



**Рисунок 20** Зависимость электропроводности мембран ( $\kappa$ ) МА-40 (кривые 1,3) и МК-40 (кривые 2,4) от концентрации равновесного раствора хлорида натрия ( $c$ ) до (кривые 1,2) и после обработки полиэлектролитами (кривые 3,4).

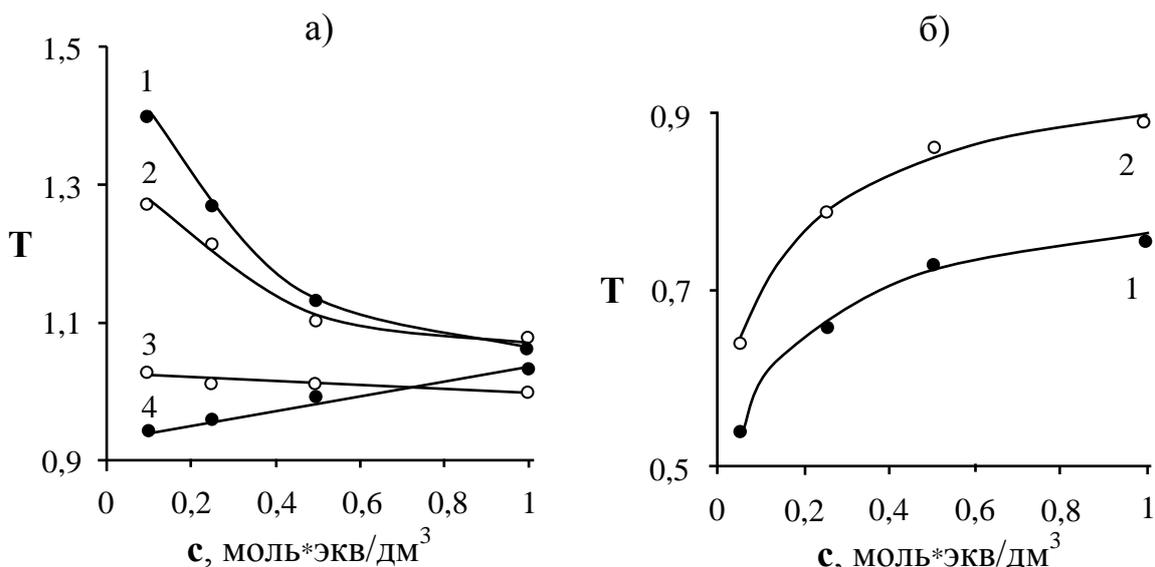
На рис.20 показаны концентрационные зависимости электропроводности мембран. Как для исходных, так и для модифицированных мембран электропроводность с повышением концентрации равновесного раствора увеличивается, что связано с повышением в мембранах содержания необменно сорбированного электролита. Сопоставление электропроводности исходных и модифицированных мембран позволяет выявить существенные различия между катионообменными и анионообменными мембранами. Модифицирование катионообменных мембран повышает их электропроводность, а анионообменных – снижает. Такой эффект может быть связан с различием взаимодействия мембран и полиэлектролитов. Во-первых, как показано ИК-спектроскопическими исследованиями, ПСС образует с мембраной МА-40 относительно прочные связи S-N, что способствует образованию плотного модифицирующего слоя.

В случае же мембраны МК-40, модифицированной ПДДА, имеет место в основном электростатическое взаимодействие. Поэтому модифицирующий слой является более рыхлым. Во-вторых, как следует из рис. 19а, образование первого слоя полиэлектролита на мембране должно способствовать снижению

электропроводности вследствие обмена относительно подвижных противоионов мембраны на большой малоподвижный полиион. Однако, сорбция уже второго слоя приводит к повышению содержания на поверхности и в межгелевых промежутках подвижных коионов (рис. 19б), а образование мультислоёв ещё больше увеличивает их концентрацию. Существенными при этом являются, как структура модифицирующего слоя, так и вид коиона. Замена противоионов хлора исходной мембраны МА-40 на менее подвижные коионы натрия в плотном модифицирующем слое ПСС вызывает уменьшение электропроводности мембран. Аналогичный процесс на катионообменной мембране МК-40 с рыхлым модифицирующим слоем ПДДА сопровождается увеличением электропроводности за счёт более подвижных по сравнению с ионами натрия ионов хлора.

Обработка данных рис. 20 в билогарифмических координатах электропроводность мембраны – электропроводность раствора показала, что доля межгелевых промежутков в модифицированных мембранах по сравнению с исходными либо меняется незначительно (в МА-40 соответственно 0.22 и 0.23), либо остаётся неизменной (в МК-40 0.19 и 0.19). Это указывает на то, что полиэлектролиты сорбируются мембраной преимущественно поверхностно и не влияют на их внутреннюю структуру.

Данные о гидрофобизирующем действии полиэлектролитов на ионообменные мембраны позволяют предположить изменение селективности модифицированных мембран в пользу менее гидратированных в растворе ионов. На рис. 21 показаны коэффициенты разделения ионов при электродиализе смесей разно- и равнозарядных ионов. Данные в основном подтверждают предположения о селективности как конкурирующей сольватации. Как для мембран МК-40, так и для МА-40 гидрофобный модифицирующий слой повышает селективность мембран к ионам, менее гидратированным в растворе (кальций по отношению магния и хлорид относительно и сульфата) [2, с.546].



**Рисунок 21а** Зависимость коэффициента разделения ( $T$ ) противоионов  $Cl^-$  -  $CH_3COO^-$  (кривые 1,2) и  $Cl^-$  -  $SO_4^{2-}$  (кривые 3,4) от суммарной концентрации раствора ( $c$ ) для мембран МА-40 до (1,4) и после (2,3) сорбции ПСС натрия.

**Рисунок 21б** Зависимость коэффициента разделения ( $T$ ) противоионов  $Ca^{2+}$  -  $Mg^{2+}$  от суммарной концентрации раствора ( $c$ ) для мембран МК-40 до (кривая 1) и после (кривая 2) сорбции ПДДА хлорида.

Более низкие коэффициенты разделения хлорид-ацетат (кривая 2) для модифицированных мембран объясняются, по-видимому, незначительным изменением гидрофильно-липофильного баланса поверхности, а также наличием сильно гидратированных ионообменных групп полииона, что приводит к увеличению избирательности к более гидратированному по сравнению с хлорид-ионом ацетат-иону. Дополнительной причиной повышения селективности к однозарядным ионам (хлорид-сульфат, кривая 3) для модифицированных мембран МА-40 является электростатический барьер на поверхности, образованный ориентированными в раствор сульфогруппами модификатора, препятствующий миграции двухзарядных ионов. Этот фактор действует в том же направлении, что и гидрофобизация поверхности.

Обращает внимание факт снижения эффекта модифицирования анионообменных мембран в растворах высокой концентрации и его сохранение у мембран МК-40. По-видимому, это связано с особенностями

перераспределения воды между катионами и анионами в растворах с повышением их концентрации.

В работах [81, 82] проанализировано влияние потенциального барьера на поверхности модифицированных полиэлектролитами ионообменных мембран на их селективные свойства. Авторами предложена модель переноса ионов через границу мембрана – раствор с учетом заряда поверхности и ее гидрофильно-липофильных свойств в условиях, близких к равновесным ( $i \ll i_{пр.}$ ). В основу модели положены представления электростатики и закономерности смачивания межфазных границ. Предлагаемые уравнения расчета потенциального барьера на поверхности мембран позволяют описывать явления селективности мембран на качественном уровне. Главной особенностью полученных авторами результатов является значительное преобладание значений работы гидрофиллизации поверхности над электростатическим барьером, особенно в растворах концентраций, характерных для электромембранного разделения ( $10^{-3}$ - $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>). Из этого следует заключить, что гидрофильно-липофильный баланс поверхности является определяющим при проявлении мембраной селективных свойств.

Таким образом, полученные данные показывают возможность повышения разделительной способности ионообменных мембран и соответствуют представлениям о селективности как конкурирующей сольватации ионов. Это позволяет рассматривать способы гидрофобизации ионообменных мембран модифицированием полиэлектролитами как перспективные методы повышения их селективности.

## **4. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ**

Исследования мембранных систем, содержащих полиэлектролиты, показывают, что вследствие комбинированных электростатических и гидрофобных взаимодействий в них проявляются как негативные последствия, выражающиеся в увеличении электросопротивления и снижении общей селективности, так и позитивные, заключающиеся в повышении электромассопереноса ионов низкой зарядности. Однако подавляющее количество работ проводилось с использованием синтетических сильно диссоциирующих в водной среде полиэлектролитов [31, 53, 65, 58, 81, 82], не затрагивая природных веществ.

Электродиализ, как метод разделения, используют для очистки коллоидных систем от низкомолекулярных электролитов при обессоливании природных и сточных вод [20-22], технологических смесей пищевой промышленности [55, 83] и т.д. Присутствующие в этих системах органические компоненты могут сорбироваться мембранами, изменяя их свойства. Представляло интерес проанализировать влияние сорбции природных полиэлектролитов на электромассоперенос ионов при электродиализе смесей.

### **4.1 Электродиализ щелочных почвенных экстрактов**

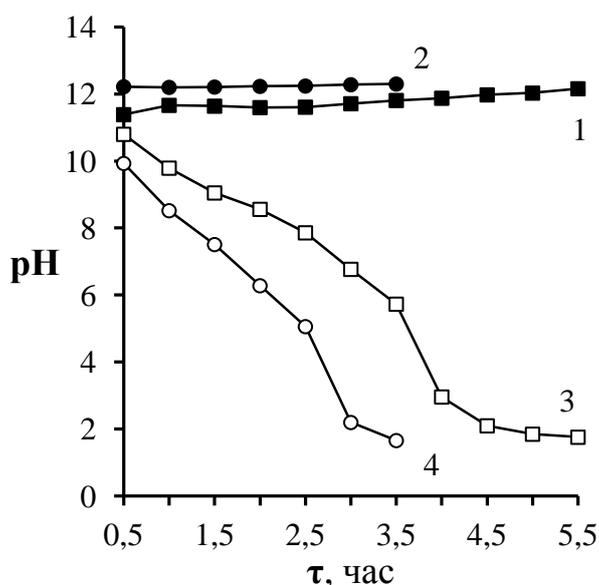
Авторами [84] предложен электродиализный способ деминерализации почвенных экстрактов с ионообменными мембранами. Препараты гуминовых кислот, получаемые из почв щелочной экстракцией [85], представляют собой полидисперсную систему, состоящую из смеси гуматов, фульватов и пирофосфатных комплексов металлов с избытком щелочи. Значительное количество минеральных компонентов и высокий уровень рН снижают возможности использования гуминовых концентратов в качестве удобрений.

Объектом исследования в работе [84] были щелочные экстракты, полученные обработкой образцов целинного чернозема выщелоченного  $0.1 \text{ моль/дм}^3$  раствором пирофосфата натрия в  $0.1 \text{ моль/дм}^3$  растворе гидроксида натрия в массовом соотношении почва : раствор 1:5 в течение 24 часов. Образовавшаяся

взвесь центрифугировалась. Центрифугат, представляющий собой щелочной экстракт гумусовых веществ, отделялся от твердой фазы и подвергался электродиализу с ионообменными мембранами. В работе использовались гетерогенные мембраны МК-40, МА-40, а также МА-41. Электромембранный массоперенос исследовался на установке, схема которой показана на рис.2. Исследуемый щелочной экстракт заливали в снабженную мешалкой секцию 4 аппарата, секции 1, 3, 5 и 7 заполнялись дистиллированной водой, а в буферные секции 2 и 6 помещался 2М раствор нитрата калия. Электродиализ проводился при плотности тока  $10 \text{ mA/cm}^2$ , обеспечивающей высокую интенсивность процесса при минимальном разогреве растворов. При электродиализе анионы из исследуемого экстракта переносились через анионообменную мембрану в секцию 3, где образовывали электролиты с мигрирующими через катионообменную мембрану из секции 2 катионами калия. Аналогичным образом катионы исследуемой смеси мигрировали в секцию 5, образуя в ней нитраты с мигрирующими из секции 6 нитрат-ионами. Через каждые 30 минут растворы секции 3 (пермеаты) сливались, и секция снова заполнялась дистиллированной водой. Параллельно при выключенном токе проводилось измерение рН в растворе секции 4 (ретентате) на иономере рН-150. Пермеаты и исходный экстрагент анализировались на содержание протоноакцепторных ионов потенциометрическим титрованием.

На рис. 22 показано изменение рН ретентата и пермеата в процессе электродиализа щелочного экстракта. При электродиализе с ионообменными мембранами рН ретентата уменьшается от 11 до 2 в отличие от пермеата, рН которого практически не меняется. Это указывает на высокую интенсивность процесса электродиализной деминерализации экстракта и изменение соотношения ионного состава.

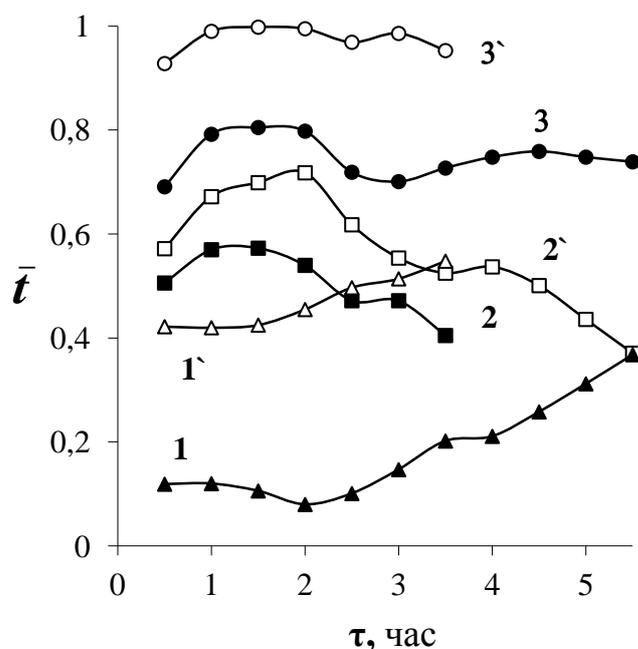
Известно, что пиррофосфорная кислота имеет константы ионизации по второй, третьей и четвертой ступеням  $pK_2 = 2.36$ ,  $pK_3 = 6.60$  и  $pK_4 = 9.25$ , соответственно [86]. В зависимости от концентрации пиррофосфатата и рН ионный состав раствора меняется.



**Рисунок 22** Зависимость pH ретентата (3,4) и пермеата (1,2) от времени электродиализа ( $\tau$ ) с анионообменными мембранами МА-40 (1,3), МА-41(2,4).

Расчет показывает, что в соответствии с закономерностями кислотно-основного равновесия при концентрации пирофосфат-ионов  $0.1 \text{ моль/дм}^3$  pH раствора составляет 11.12, а выше этого значения в растворе присутствует избыток гидроксид-ионов. При pH ниже 11.12 состав раствора определяется либо гидролизом пирофосфат-ионов, содержащихся в растворе в концентрации ниже  $0.1 \text{ моль/дм}^3$ , либо представляет собой буферную смесь, содержащую пирофосфат- и гидропирофосфат-ионы. Снижение pH до 7.92 приводит к присутствию в растворе только гидропирофосфат-ионов. Дальнейшее увеличение кислотности приводит к образованию буферной смеси гидропирофосфат – дигидропирофосфат, а при наличии в растворе только дигидропирофосфат-ионов pH составляет 4.48. Эти соображения положены в основу расчета чисел переноса анионов в мембранах из данных потенциометрического титрования.

На рис. 23 показаны числа переноса анионов в мембранах при электродиализе. Перенос гидроксид-ионов наблюдается на всем протяжении процесса, что соответствует изменению pH растворов (рис. 22), постепенно повышаясь к концу процесса. Числа переноса пирофосфат-ионов, проходя некоторый максимум, далее снижаются (кривые 2, 2') вследствие достижения значительной степени деминерализации ретентатов.



**Рисунок 23** Зависимость чисел переноса  $\bar{t}$  от времени электродиализа ( $\tau$ ) с анионообменными мембранами МА-40 (1, 2, 4) и МА-41 (1', 2', 4') для анионов: 1, 1' – гидроксид; 2, 2' – пиродифосфат; 3, 3' – сумма  $\bar{t}$ .

Дополнительной причиной значительного массопереноса гидроксид-ионов является сорбция гуматов и фульватов поверхностью анионообменных мембран как за счет электростатических взаимодействий с фиксированными ионами, так и за счет образования водородных связей сорбат-мембрана и сорбат-сорбат. При этом, благодаря ионообменному процессу, формирование модифицирующего слоя проходит уже в начале электродиализа. В результате этого на поверхности формируется биполярный слой, в котором за счет повышенной диссоциации воды начинают генерироваться гидроксид-ионы, переносимые через анионообменную мембрану, и ионы водорода, поступающие в ретентат и способствующие интенсивному снижению рН.

Обращают на себя внимание значительные различия в массопереносе анионов через мембраны МА-40 и МА-41. В начале процесса числа переноса пиродифосфат-ионов через мембрану МА-40 (рис. 3б, кривая 2) явно превосходят этот показатель для гидроксид-ионов (кривая 1) и только в его конце их значения становятся близкими. В случае мембраны МА-41 числа переноса пиродифосфат-ионов постепенно снижаются, а гидроксид-ионов повышаются, однако их величины различаются незначительно (кривые 1' и 2'). При этом для мембраны

МА-41 наблюдаются очень высокие, более 0.9 (кривая 4'), суммарные числа переноса анионов, значительный вклад в которые вносят гидроксид-ионы, в то же время эти величины для МА-40 находятся в пределах 0.7 – 0.8 (кривая 4). Причины этих различий заключаются в следующем. В основе строения гумусовых веществ лежат цепи фенилкарбоновых кислот [85]. Поэтому необменная сорбция гуматов и фульватов, мембранами МА-41 более интенсивна благодаря ароматической природе как сорбента, так и сорбата. Вследствие этого модифицирующий слой на мембране МА-41 более выражен, чем на МА-40, имеющей алифатическую матрицу. Причиной же повышения чисел переноса гидроксид-ионов в обеих мембранах с течением процесса и резкого снижения рН ретентатов (рис. 22) является достижение предельного диффузионного тока с понижением концентрации электролита. Различие в наступлении предельного тока соответствует известным данным [87] и, по-видимому, связано с неодинаковым состоянием поверхности мембран.

Оценка эффективности массопереноса через каждую из исследуемых мембран проводилась по степени деминерализации ретентата от гидроксид- и фосфорсодержащих ионов. При удалении из экстрактов избытка гидроксид-ионов, оставшихся в растворе после взаимодействия с почвой, в эксперименте была достигнута полная степень деминерализации, на что указывают данные рис. 22 и 23. Сравнение результатов показывает, что наиболее эффективно деминерализация проходит с использованием мембраны МА-40 вследствие более высоких чисел переноса в ней фосфорсодержащих ионов (рис. 23).

Формирование модифицирующих слоев фульватов и гуматов в процессе электродиализа влияет на структуру анионообменных мембран. В работе [88] были исследованы особенности структуры исходных и сорбированных анионы гумусовых кислот мембран МА-40 методом контактной эталонной порометрии. В таблице 9 приведены некоторые показатели мембран до и после сорбции гумусовых веществ, рассчитанные из порометрических данных по методике [88]. Сравнение распределения пор мембран по величинам радиусов до и после сорбции органических полиионов показывает, что поглощение гуматов проис-

ходит в основном в мезо- и макропорах радиусом более 10 нм, не затрагивая более мелкие, относящиеся к гелевым участкам ионообменного материала мембран каналы, и тем самым не изменяя основных токопроводящих путей ее фрагментов. Полученные результаты свидетельствуют о гидрофобизации порового пространства мембран в результате сорбции органических полиионов, сопровождающейся увеличением плотности материала в 1.14 раза и уменьшением общей площади внутренней поверхности пор в 1.04 раза.

**ТАБЛИЦА 9** ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН МА-40 В ХЛОР-ФОРМЕ ДО И ПОСЛЕ СОРБЦИИ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ (ГВ).

<b>Мембрана</b>	<b>V<sub>0</sub></b>	<b>ρ</b>	<b>S<sub>1</sub></b> (при r > 1нм)	<b>S<sub>2</sub></b> (при r < 1нм)	<b>S</b>
исходная	0.62	1.09	182	323	505
сорбирующая ГВ	0.56	1.25	165	320	485

V<sub>0</sub> – относительный объем воды в мембране;

ρ – плотность, г/см<sup>3</sup>;

S – площадь внутренней поверхности пор в мембране, м<sup>2</sup>/г.

Обращает на себя внимание уменьшение в 1.1 раза площади внутренней поверхности крупных пор радиусом более 1 нм, что подтверждает высказанное ранее предположение о сохранении структуры гелевых участков ионообменного материала мембраны после сорбции гумусовых веществ.

Таким образом, использование метода электродиализа с ионообменными мембранами позволяет с достаточно высокой эффективностью проводить деминерализацию щелочных почвенных экстрактов и получать препараты гуминовых кислот повышенной чистоты. При этом, более производительным является применение сочетания катионообменных мембран с анионообменными МА-40 алифатической природы по сравнению с МА-41, имеющей ароматическую матрицу.

## 4.2 Электродиализ растворов, содержащих пектины

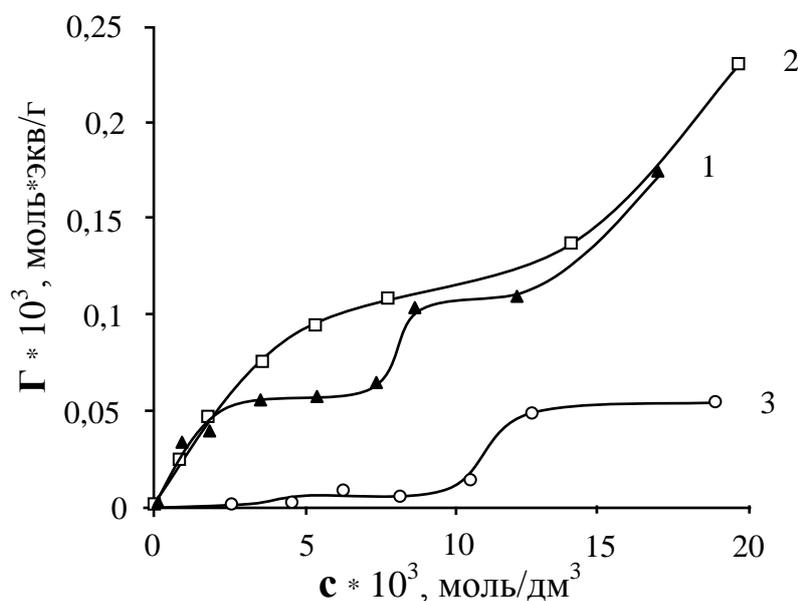
Пектин – карбоксилсодержащий полисахарид, в основе строения молекул которого лежат цепи полигалактуроновой кислоты. Традиционно большую часть пектина получают экстракцией из растительного сырья горячим раствором кислоты с последующим осаждением органическим растворителем [90]. Существенным недостатком такого метода являются большие потери применяемых при кислотном гидролизе сырья неорганических кислот. Использование электродиализа с целью извлечения минеральных кислот из пектинсодержащих экстрактов позволило бы избежать потерь реагентов. В работах [91, 92] проведено исследование процесса электродиализа пектинсодержащих систем с анионообменными мембранами.

Молекулы пектина представляют собой полиэлектролиты с малодиссоциированными функциональными группами. Поэтому, во-первых, должны проявляться свойства пектина как слабого электролита, что определяет специфику сорбции его молекул на ионообменных мембранах, как в равновесных условиях, так и при электродиализе пектинсодержащих растворов. Во-вторых, в мембранных системах должны проявляться его свойства, аналогичные свойствам полиэлектролитов, заключающиеся в модифицирующем влиянии на мембраны.

В работе использовались гетерогенные анионообменные мембраны МА-40, МА-41 и катионообменная мембрана МК-40. Пектины выделялись путем обработки яблочных выжимок и свекловичного жома раствором хлороводородной кислоты по стандартной методике [90]. Гидролиз проходил при  $\text{pH} = 1.3$ ; температуре  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1.5 часов при гидромодуле процесса 1:12 и перемешивании. Затем экстракт отделялся от твердой фазы и осаждался 96 % этанолом. После образования коагулята спиртоосажденный пектин промывался 75%-ным этанолом несколько раз до исчезновения реакции на хлорид-ионы, отжимался и высушивался при комнатной температуре. Высушенный пектин измельчали и использовали для приготовления модельных растворов. Средняя

молекулярная масса, определенная по методике [90] составляла для яблочного и свекловичного пектинов соответственно 30.3 и 11.2 тыс. а.е.м.

Представляло интерес изучение закономерностей сорбции пектинов на анионообменных мембранах, так как полианионы пектина являются для них противоионами, и поэтому следует ожидать определенного изменения их исходных свойств. Сорбция пектинов проводилась при 298 К до наступления состояния равновесия в системе мембрана – раствор. На рис. 24 показаны концентрационные зависимости удельной сорбции пектинов на мембранах. На кривой сорбции более высокомолекулярного яблочного пектина (кривая 1) на мембране МА-40 наблюдаются ступени, первая из которых описывает ионообменное взаимодействие пектина с материалом мембраны и соответствует изотерме Ленгмюра. Последующие ступени определяются молекулярной сорбцией вследствие сорбат-сорбатных взаимодействий за счет образования водородных связей между молекулами пектина.



**Рисунок 24** Изотермы сорбции пектинов ( $\Gamma$ ) на мембранах МА-40 (1, 2) и МА-41 (3) от равновесной концентрации ( $C_p$ ). Пектины: 1, 3 – яблочный, 2 – свекловичный.

На изотерме сорбции свекловичного пектина на той же мембране (кривая 2) наблюдается участок, соответствующий ионообменному механизму сорбции, и намечается вторая ступень. Обращает на себя внимание большая величина удельной сорбции свекловичного пектина, имеющего меньшую молекулярную

массу, что объясняется доступностью большего числа активных центров (фиксированных ионов) мембраны.

Представляло интерес оценить и сопоставить интенсивность сорбционного процесса для пектинов различного происхождения. По данным, приведенным на рис. 24 (кривые 1, 2), были построены линейные изотермы Ленгмюра [93], из которых рассчитаны значения предельной удельной сорбции  $\Gamma_{\infty}$  (первая степень сорбции) и величин  $K$ , указывающих на сродство мембраны МА-40 к полианионам пектина. Величины  $\Gamma_{\infty}$  составили соответственно для яблочного и свекловичного пектинов 0.071 и 0.184 ммоль-экв/г, а  $K$  – 0.890 и 0.189 л/г. Более низкое значение  $\Gamma_{\infty}$  для яблочного пектина связано с его большей молекулярной массой и меньшей доступностью активных центров мембраны по сравнению со свекловичным. Однако при этом более высокое значение  $K$  указывает на более прочную связь с материалом мембраны вследствие меньшей подвижности его полианионов.

Приведенные на рис. 24 изотермы сорбции пектинов на мембране МА-40 показывают очень низкие значения обменной емкости (первая степень сорбции) по сравнению с их полной обменной емкостью. Еще гораздо меньшие величины удельной сорбции яблочного пектина наблюдаются на мембране МА-41 (рис. 24, кривая 3). Значение этих величин при относительно низких равновесных концентрациях близки к погрешности анализа, а заметная степень на кривой 3 лежит при более высоких концентрациях по сравнению с данными для мембраны МА-40.

Пониженное сродство мембраны МА-41 к пектину может быть связано с двумя причинами. Во-первых, так как данная мембрана содержит фиксированные ионы триметилбензиламмония с четвертичными атомами азота, реакция их протонирования исключена, и равновесие реакции ионного обмена:



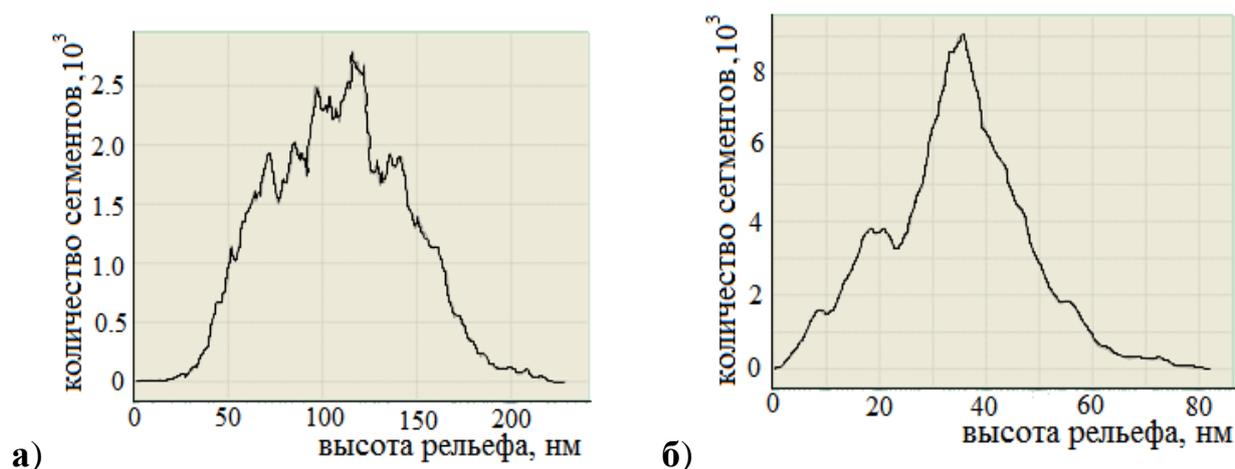
в определенной мере сдвинуто влево вследствие низкой степени диссоциации молекул пектина. Это делает ионообменное поглощение пектина менее вероят-

ным по сравнению с мембраной МА-40. Во-вторых, по-видимому, дополнительной причиной меньшего сродства мембраны МА-41 по отношению к гидрофильным молекулам пектина является ее более гидрофобная матрица по сравнению с МА-40.

В связи с выявленными закономерностями возникает вопрос о топохимических особенностях сорбционного процесса. По-видимому, основная часть молекул пектина сорбируется на границах гелевой и межгелевой микрофаз мембраны в микро- и нанопорах и частично на внешней поверхности мембраны. Выявление таких особенностей сорбции проведено методами атомно-силовой микроскопии и контактной эталонной порометрии.

Особенности состояния поверхности анионообменных мембран, сорбирующих пектин, исследовались методом атомно-силовой микроскопии по методике [94, 95]. На рис. 25-26 показаны кривые распределения высот выступов на исследуемых мембранах по их размерам.

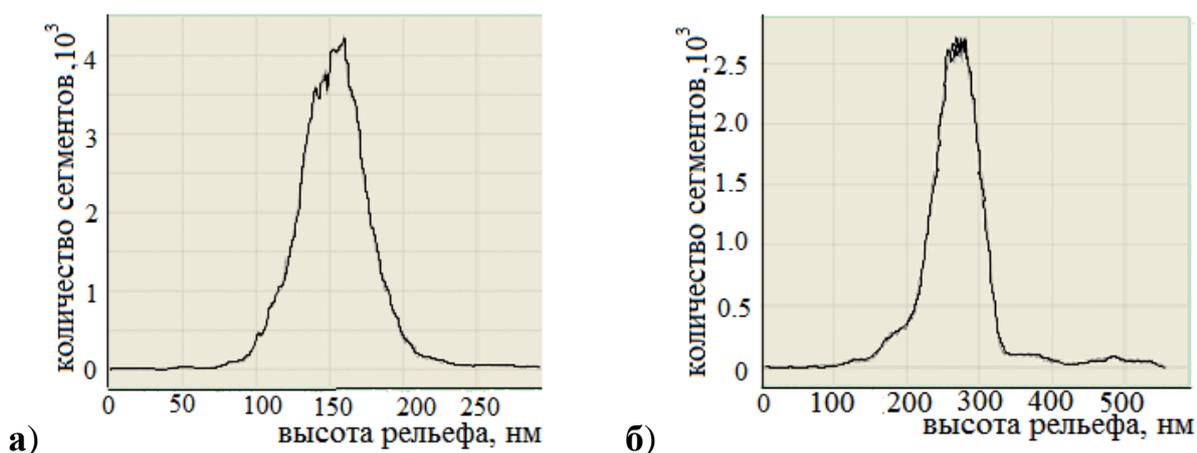
Главный максимум на гистограмме исходной мембраны МА-40 (рис. 25 а) соответствует высоте 115 нм, а кривая распределения максимумов довольно широкая (32-186 нм) и содержит ряд менее высоких пиков, что говорит о достаточно высокой неоднородности поверхности.



**Рисунок 25** Гистограмма плотности распределения значений высот поверхностей исходной (а) и сорбирующей пектин (из 0.3%-ного раствора) (б) анионообменной мембраны МА-40. Площадь сканирования 2×2 мкм<sup>2</sup>.

Кривая распределения высот на мембране МА-40, сорбирующей пектин (рис. 25 б), резко отличается от предыдущей. Во-первых, на ней имеется только один ярко выраженный максимум при 36 нм, а во-вторых, она имеет гораздо более узкое распределение высот по размерам (5 – 58 нм), что говорит о резком снижении неоднородности поверхности за счет сорбции пектина. По-видимому, сорбционный процесс проходит в основном в пониженных участках мембраны, образованных ионообменным материалом, вследствие ионообменного механизма сорбции. Это приводит к сглаживанию поверхности, следствием чего является сдвиг максимума в сторону меньших высот и более узкому их распределению.

Сравнение гистограмм исходной и сорбирующей пектин мембран МА-41 (рис. 26) показывает, что в обоих случаях вид кривых идентичен.



**Рисунок 26** Гистограмма плотности распределения значений высот поверхностей исходной (а) и сорбирующей пектин (из 0.3%-ного раствора) (б) анионообменной мембраны МА-41. Площадь сканирования 2×2 мкм<sup>2</sup>.

Однако, если исходная мембрана имеет ширину распределения высот (100-193 нм) с максимумом 159 нм, то сорбция пектина приводит к уширению распределения до 206-330 нм и повышению максимальной высоты до 270 нм. Это связано с тем, что сорбция пектина на мембране МА-41 по сравнению с МА-40 вследствие гидрофобности первой проходит в основном на высоких выступах, увеличивая их высоту, и не затрагивая более глубоких участков поверхности мембран, образованных ионообменным материалом. Это явление связано с особенностями протекания процесса ионного обмена на мембране МА-41 (рис.24).

Таким образом, сорбция пектина на ионообменных мембранах различной химической природы показывает разные результаты для мембран МА-40 и МА-41. Полученные данные указывают на большие изменения характеристик поверхности мембраны МА-40 после сорбции пектина по сравнению с МА-41 и поэтому следует ожидать более серьезных изменений внутренней структуры мембраны МА-40.

Структурные характеристики мембран МА-40 исследовались методом контактной эталонной порометрии по методике [89]. Данные порометрических измерений показывают, что исследуемая мембрана содержит значительное количество нанопор с радиусами от 0.7 до 50 нм (диаметр 1.4 – 100 нм) [92] и по сорбционной способности к исследуемым пектинам является типичным наносорбентом.

Возникает вопрос о принципиальной возможности сорбции достаточно крупных молекул пектина в области мелких нанопор мембраны. Нами проведена оценка этого явления. В случае глобулярной структуры молекулы пектина расчет ее объема пошел по данным средних объемов атомов в органических соединениях [96], а радиус глобулы  $r$  рассчитывался по формуле, приведенной в работе [97]:

$$r = 0.72 \cdot \sqrt[3]{V} \quad (35),$$

где  $V$  – суммарный объем всех атомов в молекуле пектина.

При расчете объема учтены значения молекулярных масс пектинов, среднее значение молекулярной массы элементарного звена (183 а.е.м.), средние степени полимеризации. Расчет показал, что объем молекулы исследуемого яблочного пектина составил 28.52, а свекловичного 10.54 нм<sup>3</sup>, а радиусы соответственно 2.20 и 1.58 нм. При таких размерах сорбция молекул пектинов в наиболее мелких порах ( $r = 1.3$  нм) исключена, но в более крупных (3.1 и 5.4 нм) вполне возможна. Однако гидратированные молекулы пектина, сорбируясь по цепи фиксированных ионов мембраны, имеют не сферическую, а выпрямленную форму, что делает возможным их сорбцию в наиболее мелких порах. В работе [98] с помощью пакета комбинированных программ GAMESS проведен неэмпи-

рический расчет структуры элементарного звена пектина, и показано, что поперечный размер гидратированной молекулы не превышает одного нанометра. Однако не исключено, что отмеченные максимумы соответствуют прочно связанной воде, входящей в состав гидратных оболочек функциональных групп молекул пектина, сорбировавшихся в более крупных порах мембраны.

В таблице 10 показаны результаты расчета внутренней межфазной поверхности мембран в области микро- ( $r > 1.7$ ,  $d > 100$  нм) и нанопор. Отдельно выделены данные, характеризующие мелкие нанопоры ( $r < 1.13$  нм), в которых сорбционный процесс проявляется наиболее интенсивно.

**ТАБЛИЦА 10** РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ВНУТРЕННЕЙ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН.

Образец мембраны	$V_0$	$S_1$	$S_2$	$S_{общ}$	$S_n$	$S_{nm}$	$S_m$	L
исходная	0.622	181.8	323.0	504.7	180.8	168.0	1.0	0.61
сорбировавшая пектин (ммоль-экв/г)								
свекловичный(0.095)	0.675	161.3	414.0	575.3	160.0	145.6	1.3	3.17
яблочный (0.058)	0.681	166.5	408.8	575.3	165.2	150	1.2	4.06
яблочный (0.177)	0.688	175.4	390.8	566.2	174.1	160.0	1.3	2.30

$V_0$ , см<sup>3</sup>/г – исходное содержание воды;

$S$ , м<sup>2</sup>/г – площадь внутренней удельной поверхности ( $S_1$ ,  $r > 1$  нм;  $S_2$ ,  $r < 1$  нм;  $S_{общ}$  – общая;  $S_n$  – нанопор,  $S_{nm}$  – мелких нанопор,  $S_m$  - микропор),

L, нм – среднее расстояние между активными центрами мембраны.

Данные показывают увеличение влагосодержания, общей удельной поверхности мембраны и ее гелевой части, а также уменьшение площади поверхности в области нанопор ( $S_n$ ) после сорбции пектинов. Последнее согласуется с данными, представленными на гистограммах поверхностей мембран (рис. 25-26). Увеличение влагосодержания, по-видимому, связано с перераспределением воды в мембране при сорбции гидрофильных молекул пектина за счет повышения степени гидратации функциональных групп, основная часть которых содержится в гелевой части мембраны. Возрастание удельной поверхности пор с  $r > 1$  нм в случае яблочного пектина по сравнению со свекловичным связано, по-видимому,

с тем, что сорбция сопровождается раздвижением макроцепей материала мембраны, которое проявляется сильнее в случае более высокомолекулярного сорбата. Этот процесс проходит в основном в области мелких нанопор (1.3-3.1 нм), в то время как в области более крупных нанопор, а также микропор, структурные изменения практически не наблюдаются. Следует отметить также, что при сорбции пектинов расстояния между активными центрами мембраны, сорбирующими пектин, в несколько раз превышают расстояние между фиксированными ионами исходной мембраны, что связано с низкой величиной удельной сорбции и указывает на то, что значительная связь карбоксильных групп пектина не участвует в ионообменном процессе, а направлена в сторону раствора, образуя потенциальный барьер для прохождения противоионов при электродиализе пектинсодержащих растворов.

Таким образом, установлено, что сорбция пектинов различного происхождения и молекулярной массы на анионообменных мембранах имеет ступенчатый характер. Сорбция проходит по ионообменному механизму на первой ступени и полимолекулярному механизму на последующих. Более интенсивно сорбционный процесс протекает на мембране МА-40 по сравнению с МА-41 вследствие различия взаимной гидрофильности сорбата и сорбентов. Сорбция пектинов на мембране МА-40 изменяет ее структурные характеристики, однако позволяет использовать эту мембрану в электромембранных процессах деионизации, концентрирования и конверсии компонентов пектинсодержащих растворов.

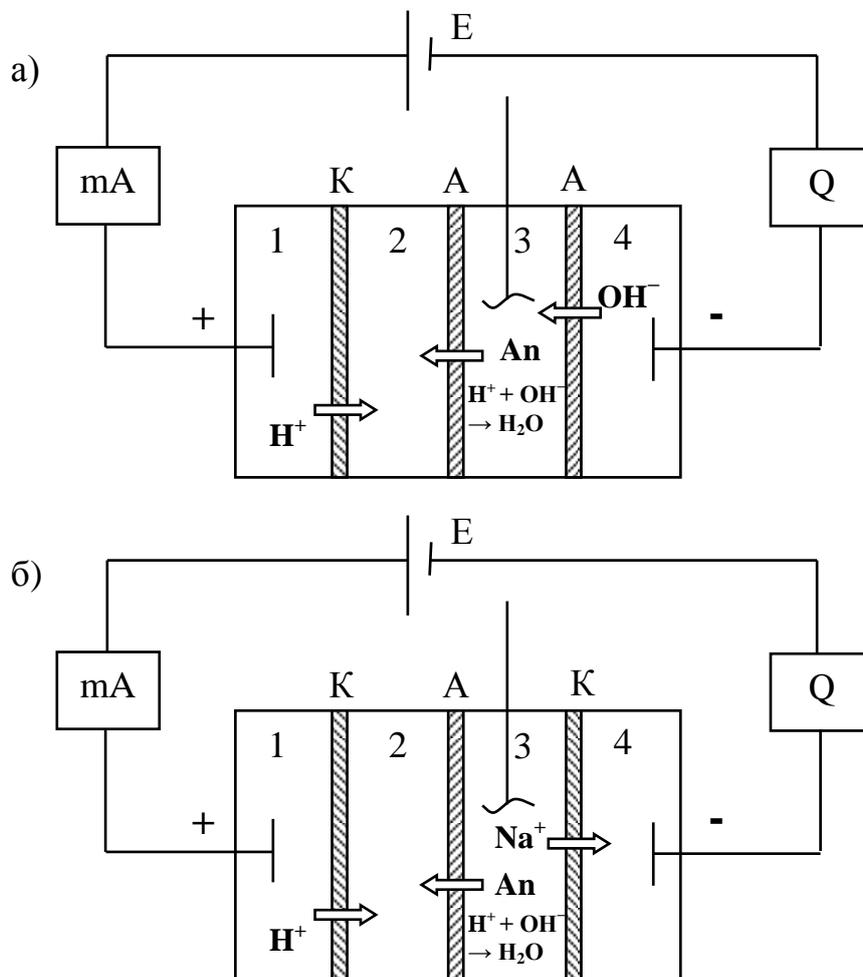
Известно [54, 31, 99], что при электродиализе растворов, содержащих полиэлектролиты, вследствие сорбционного взаимодействия материала мембраны с молекулами полиэлектролита происходит перераспределение потоков разнозарядных ионов в пользу однозарядных. Следует сказать, что в отличие от полиэлектролитов с сильно диссоциированными функциональными группами, использованных в указанные работы, слабо диссоциированные карбоксильные группы молекул пектина при электродиализе могут подвергаться дополнительной диссоциации, степень которой существенно зависит от плотности тока [9]. Это должно оказать дополнительное влияние на массоперенос через мембраны

разнозаряженных противоионов. В связи с вышесказанным представляет интерес выявление особенностей электромембранного разделения ионов в многокомпонентных системах, включающих пектин.

Объектами исследования были растворы, содержащие смеси хлороводородной и серной кислот или их натриевых солей, с концентрацией каждого компонента 0.025 моль-экв/л и яблочный пектин или пектат натрия в концентрации 3 г/л. Молекулярная масса пектина составляла 30.3 тыс. а.е.м., а содержание в нем карбоксильных групп 2.15 ммоль/г. Растворы подвергались электродиализу с ионообменными мембранами в четырехсекционных аппаратах с расположением мембран, показанном на рис. 28 а и б. В конструкции аппарата использованы анионообменные мембраны МА-40.

При электродиализе смеси хлороводородной и серной кислот (рис. 28 а) под действием градиента электрического потенциала анионы кислот из секции деионизации переносились в сторону анода через анионообменную мембрану в секцию концентрирования, где образовывали соответствующие кислоты с ионами водорода, генерируемыми на аноде и переносимыми через катионообменную мембрану. Одновременно генерируемые на катоде гидроксид-ионы из секции 4 переносились через другую анионообменную мембрану в секцию 3, где нейтрализовали ионы водорода. Полианионы пектина вследствие больших размеров в секцию концентрирования не переносились, а образовывали у поверхности или на границе гелевой и межгелевой частей мембраны модифицирующий слой. При электродиализе смесей солей (рис. 28 б) процессы, протекающие в левой части схемы, от анода и включая анионообменную мембрану, разделяющую секции концентрирования и деионизации, были аналогичны вышеописанным, а ионы натрия из секции деионизации через катионообменную мембрану переносились в секцию 4, где образовывали дополнительное количество гидроксида натрия. Расположение мембран в электродиализаторе в этом варианте выбрано таким образом, чтобы предотвратить конверсию пектина в пектат или защелачивание раствора секции концентрирования, что возможно при использовании схемы, показанной на рис. 28 а. Таким образом, в первом случае (рис. 28 а) электродиа-

лизатор работал по принципу так называемого «непрерывного ионного обмена», а во втором (рис. 28 б) – по принципу деионизации исследуемого раствора.



**Рисунок 28** Схемы установок для электродиализа. mA – миллиамперметр, Q – кулономер, E – источник питания, К – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана, An – анион кислоты, 1 - 4 – секции аппаратов.

По результатам анализа рассчитывались числа переноса противоионов в мембране  $\bar{t}$  и относительные числа переноса. Относительные числа переноса ( $P_{so_4^{2-}/cl^-}$ ) рассчитывались по формуле:

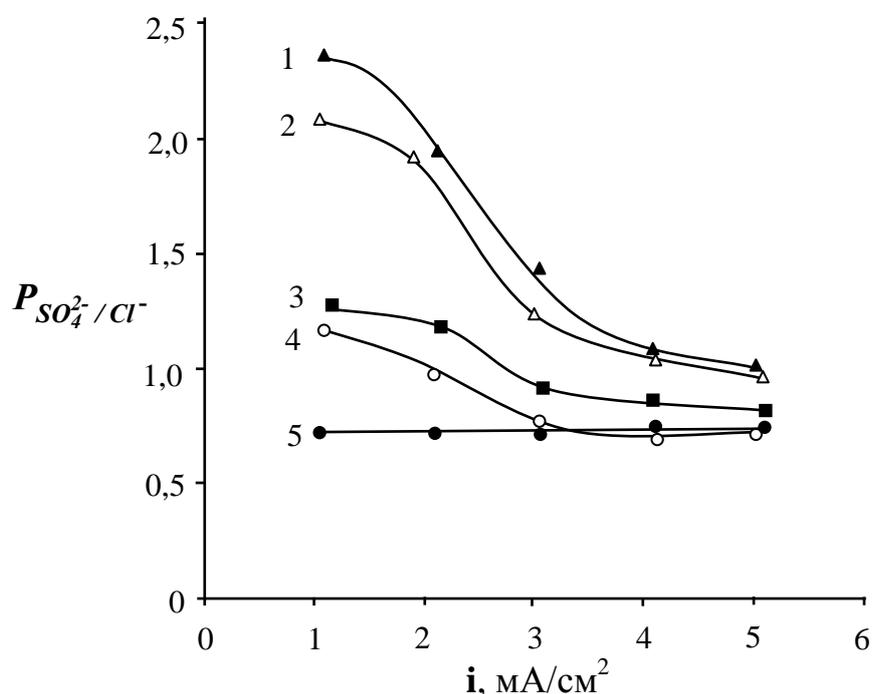
$$P_{so_4^{2-}/cl^-} = \frac{\bar{t}_2}{\bar{t}_1} \cdot \frac{c_2}{c_1} \quad (36),$$

где  $\bar{t}_1$  и  $\bar{t}_2$  – числа переноса хлорид- и сульфат-ионов,  $c_1$  и  $c_2$  – их среднелогарифмические концентрации в секции деионизации соответственно. Среднелогарифмические концентрации рассчитывались по формуле:

$$c = \frac{c_0 - c_K}{\ln \frac{c_0}{c_K}} \quad (37),$$

где  $c_0$  и  $c_K$  соответственно исходная и конечная концентрации.

На рис. 29 показаны зависимости относительных чисел переноса от плотности тока для исследуемых электромембранных систем.



**Рисунок 29** Зависимость относительных чисел переноса ( $P_{SO_4^{2-}/Cl^-}$ ) от плотности тока ( $i$ ) при электродиализе смесей: 1 –  $Na_2SO_4 + NaCl$ , 2 –  $H_2SO_4 + HCl$ , 3 –  $Na_2SO_4 + NaCl +$  пектин, 4 –  $H_2SO_4 + HCl +$  пектин, 5 –  $Na_2SO_4 + NaCl +$  пектат.

При электродиализе смесей электролитов, не содержащих пектин (кривые 1, 2), наблюдается постепенное снижение относительных чисел переноса до значений около единицы, что соответствует представлениям о потере мембраной селективных свойств при достижении предельной плотности тока [76]. При малых плотностях тока значения  $P_{SO_4^{2-}/Cl^-}$  близки к 2, что также согласуется с литературными данными [54, 31]. Несколько более низкие значения относительных

чисел переноса при электродиализе смесей кислот (кривая 2), по-видимому, связаны с участием в мембранном переносе в сильноокислой среде не только сульфат-, но и однозарядных гидросульфат-ионов, что способствует снижению проявления эффекта зарядовой селективности. Присутствие в электромембранной системе пектина или пектата резко снижает относительные числа переноса сульфат – хлорид вплоть до обращения избирательности (рис. 29, кривые 3-5). Как было сказано выше, это связано с сорбцией пектина на внешних и внутренних межфазных поверхностях мембран с ориентацией карбоксильных групп в сторону раствора секции деионизации или в межгелевое пространство. Обращает на себя внимание различие между ходом кривых  $P_{SO_4^{2-}/Cl^-} - i$  в случае электродиализа пектинсодержащих смесей кислот (кривая 4) и солей (кривая 3), а также солей из смесей, содержащих пектат (кривая 5). Это различие связано со степенью диссоциации карбоксильных групп сорбированных молекул пектина, а следовательно, с плотностью отрицательного заряда на модифицированной поверхности мембран. Чем ниже эта плотность, тем слабее должна проявляться зарядовая селективность.

В работе [9] показано, что степень диссоциации слабого электролита увеличивается с повышением плотности тока:  $\alpha_i = \alpha_0^{1-I}$ . Данное уравнение указывает на постепенное увеличение степени диссоциации карбоксильных групп пектина по мере приближения к предельной плотности тока, а следовательно, на повышение плотности заряда. В случае электродиализа пектинсодержащей смеси солей тенденция снижения  $P_{SO_4^{2-}/Cl^-}$  до плотности тока около 3 мА/см<sup>2</sup>, соответствует этим представлениям. При этом значение  $P_{SO_4^{2-}/Cl^-}$  при  $i > 3 \text{ мА/см}^2$  становится близким к этому показателю в случае содержания в смеси пектата (кривая 5), что подтверждает предположение о полной диссоциации пектина в этих условиях. Что же касается пектатсодержащих смесей солей (кривая 5), то величина относительного числа переноса при всех плотностях тока практически не изменяется, что указывает на формирование постоянной плотности заряда на модифицированной поверхности. В случае электродиализа пектинсодержащих сме-

сей кислот (кривая 4) величины  $P_{SO_4^{2-}/Cl^-}$  несколько выше, чем для солей, что связано с относительным уменьшением плотности отрицательного заряда на модифицированной поверхности вследствие подавления процесса диссоциации карбоксильных групп в сильноокислой среде, а следовательно, с меньшей степенью проявления зарядовой селективности.

Таким образом, по сравнению с электродиализом растворов, не содержащих пектин, при электродиализе смесей как серной и хлороводородной кислот, так и их натриевых солей в присутствии пектина имеет место связанное с сорбцией пектина на мембране перераспределение чисел переноса в пользу однозарядных хлорид-ионов относительно двухзарядных сульфат-ионов. При этом максимальное снижение относительных чисел переноса сульфат-хлорид наблюдается в случае присутствия в растворе солевой формы пектина (пектата), что связано с более высокой по сравнению с пектином плотностью отрицательного заряда на модифицирующем слое полиэлектролита.

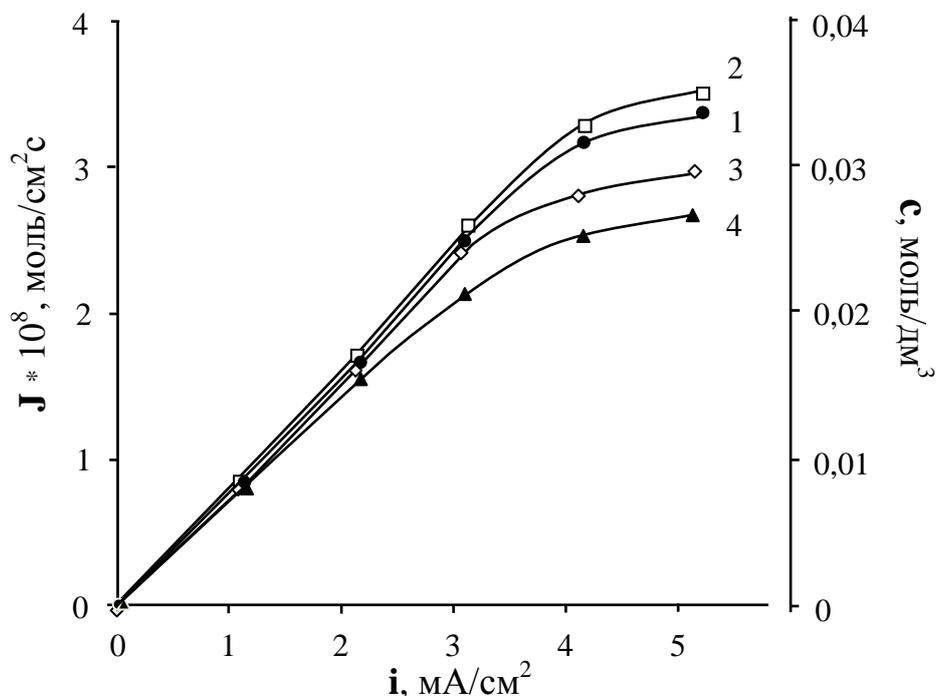
### **4.3 Влияние плотности тока и концентрации пектина на электромассоперенос хлорид-ионов через мембрану МА-40**

Как указано выше, традиционным способом извлечения пектина из растительного сырья является экстракция хлороводородной кислотой при повышенной температуре с последующим осаждением из экстракта этанолом. В результате образуются кислые водно-этанольные смеси, регенерация кислоты и спирта из которых вызывает значительные трудности, которые могут быть минимизированы в случае применения электродиализа для регенерации кислоты. С целью выявления особенностей электромембранного процесса кислых пектин содержащих растворов выполнена работа с использованием модельных растворов.

В работе использованы электродиализатор с анионообменными мембранами МА-40 и катионообменной МК-40, схема которого (рис. 28 а) и методика эксперимента приведены выше. Электродиализу подвергались модельные растворы

яблочного пектина ( $M = 30.3$  кDa) с концентрацией от 2 до 10 г/л в 0.05 М хлороводородной кислоте.

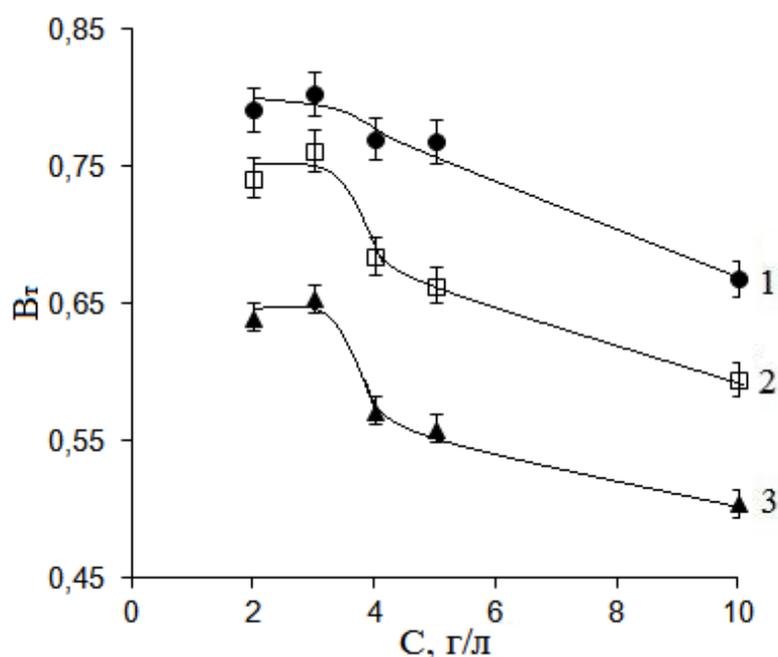
На рис. 5.1 показаны зависимости потоков хлорид-ионов в мембране и концентрации хлороводородной кислоты в секции концентрирования при различном содержании пектина в растворе от плотности тока.



**Рисунок 30** Влияние плотности тока ( $i$ ) на потоки хлорид-ионов в мембране МА-40 ( $J$ ) и на содержание хлороводородной кислоты в секции концентрирования ( $c$ ). Концентрация яблочного пектина в деионизируемом растворе: 1 – 2, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 10 г/дм<sup>3</sup>.

Обращает на себя внимание значительное отличие хода кривых изменения потоков противоионов и концентрации HCl при содержании пектина 2 и 3 г/дм<sup>3</sup> (кривые 1, 2) и при 5 и 10 г/дм<sup>3</sup> (кривые 3, 4). При относительно низком содержании пектина в деионизируемом растворе наблюдается практически линейное возрастание показателей вплоть до плотности тока 4 mA/cm<sup>2</sup>. В то же время линейность зависимостей при содержании пектина 5 г/дм<sup>3</sup> сохраняется только до 3, а 10 г/дм<sup>3</sup> – до 2 mA/cm<sup>2</sup>. Дальнейшее снижение прироста потоков хлорид-ионов и концентрации HCl в секции концентрирования связано с достижением предельной плотности тока, которая, в свою очередь, зависит от вязкости раствора в секции деионизации.

В работе [100] показано также, что при общем повышении вязкости раствора пектина с увеличением его концентрации при содержании пектина более 3 г/дм<sup>3</sup> резко повышается интенсивность процесса структурообразования. Взаимное расположение кривых на рис. 30 соответствует этим данным. Это же подтверждается изменением выхода по току хлороводородной кислоты (рис. 31).

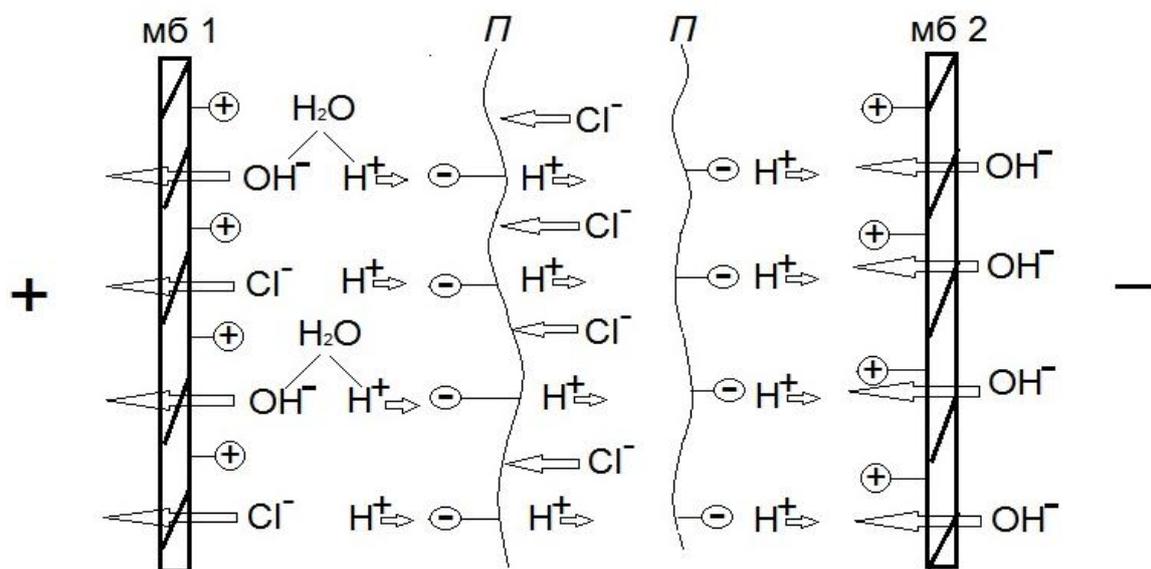


**Рисунок 31** Зависимости выхода по току ( $V_T$ ) хлороводородной кислоты от содержания яблочного пектина в секции деионизации ( $c$ ). Плотность тока: 1 – 3; 2 – 4; 3 – 5 мА/см<sup>2</sup>.

Перегибы на кривых  $V_T - c$  как раз соответствует интервалу концентраций пектина в деионизируемом растворе 3 - 4 г/дм<sup>3</sup>. 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. 32). Из массы раствора секции деионизации полианионы пектина мигрируют, а молекулы диффундируют в сторону анода к поверхности мембраны мб1 (рис. 32), где происходит индуцированная электрическим полем дополнительная диссоциация карбоксильных групп [8]. Полианионы пектина вследствие больших размеров не переносятся через мембрану, а образуют у по-

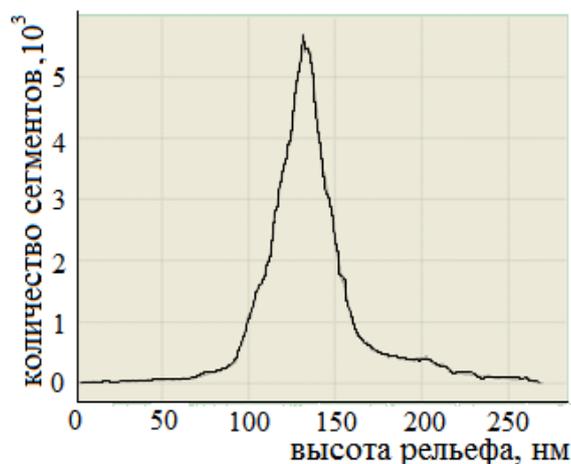
верхности биполярный слой, в котором проходит известный эффект дополнительной диссоциации воды [101, 76]. Образующиеся гидроксид-ионы совместно с хлорид-ионами переносятся через мембрану в сторону анода в секцию концентрирования, частично нейтрализуя ионы водорода, переносимые из анодной секции, что выражается в понижении чисел переноса хлорид-ионов по сравнению с известными числами переноса противоионов в исходной мембране [102]. При этом движущиеся в сторону катода ионы водорода частично протонируют полианионы, а частично нейтрализуются гидроксид-ионами, переносимыми из катодной секции.



**Рисунок 32** Явления, происходящие у поверхностей анионообменных мембран, ограничивающих секцию деионизации. П – полианионы пектина.

Диффундирующие к поверхности мембраны, разделяющей секции деионизации и катодную (рис. 32, 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 слабо выраженная молекулярная сорбция.

Это согласуется с данными по состоянию поверхности при сорбции пектина на мембране МА-40 в процессе электродиализа (рис. 33).



**Рисунок 33** Гистограмма плотности распределения значений высот поверхностей анионообменной мембраны МА-40 после электродиализа. Площадь сканирования  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>.

Наблюдается более широкое, по сравнению с равновесной сорбцией, но несколько более узкое по сравнению с исходной мембраной, распределение высот по размерам (91-189 нм) с максимумом 129 нм (рис.25). Это свидетельствует о том, что молекулы пектина достаточно равномерно распределяются вдоль поверхности мембраны, не затрагивая глубинных участков, соответствующих ионообменному материалу, и соответствует особенностям топохимии полианионов и молекул пектина при электродиализе (рис.33).

Расчет степени регенерации хлороводородной кислоты по результатам, приведенным на рис. 30 показал принципиальную возможность достижения степени регенерации кислоты 75% при плотности тока  $5 \text{ мА/см}^2$  с выходом по току около 65%. Данные показатели имеют место при содержании пектина в деионизируемом растворе не более  $3 \text{ г/дм}^3$ . Увеличение концентрации пектина вызывает резкое снижение выхода по току вследствие процесса его структурообразования в деионизируемом растворе, который приводит к повышению вязкости раствора и снижению подвижности содержащихся в нем хлорид-ионов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные литературные источники и собственные данные позволяют сделать заключение о перспективах исследований в области электродиализа смесей, содержащих органические электролиты.

Слабые органические электролиты чаще всего являются компонентами смесей в пищевой и биотехнологии. Достоинство электродиализа как процесса обессоливания растворов позволяют предположить расширение его применения в этих областях с целью очистки и регулирования ионного состава технологических смесей. Негативным явлением в этом случае представляются потери слабых электролитов вследствие диффузии и электроосмоса через мембраны. Поэтому с практическими целями необходим подбор ионообменных мембран с низкой диффузионной и электроосмотической проницаемостью. Одной из проблем при электродиализе слабых электролитов является их дополнительная ионизация на границе раздела раствор – мембрана, способствующая увеличению потерь за счет миграционного потока и снижению эффективности мембранного разделения. Подходы, применяемые к учету фактора дополнительной ионизации [9, 11, 76], содержат достаточно произвольные допущения. Теоретические и прикладные исследования по выявлению зависимости степени ионизации от задаваемых параметров, в первую очередь от задаваемой плотности тока, позволили бы прогнозировать режимы электродиализа, а минимизация дополнительной ионизации позволила бы повысить эффективность разделения.

Основные исследования электромембранных систем, содержащих ПАВ, приходится на 70-80 годы XX века. Эти работы выявили основные негативные и позитивные особенности воздействия ПАВ на ионообменные мембраны – с одной стороны ухудшение свойств мембран при высоком содержании ПАВ в растворах, а с другой – гидрофобизацию поверхности мембран и её модифицирование, способствующие повышению селективности относительно однозарядных и малогидратированных ионов. Это явилось важным результатом для практического электродиализа при обработке природных вод и технологических растворов, так как уменьшение потоков двух- и многозарядных ионов снижает осадкообразование в секциях концентрирования электродиализаторов. Некоторые улучшения свойств ионообменных мембран

при сорбции ПАВ явилось отправной точкой для направленного модифицирования мембран органическими электролитами.

В настоящее время широко развиваются исследования электромембранных систем, содержащие органические электролиты и полиэлектролиты в качестве модификаторов ионообменных мембран. Большой набор мембран и органических низкомолекулярных и полимерных модификаторов позволяют проводить направленные изменения гидрофильно-липофильного баланса на поверхности и в фазе мембран, а также изменение заряда поверхности. Это позволяет значительно расширить области применения электродиализа в различных областях деятельности. Направленное изменение свойств мембран может осуществляться на основе исследования механизмов взаимодействия мембран с модификаторами и массопереноса в модифицированных мембранах. Одной из важнейших научных задач при этом является выявление вкладов электростатических взаимодействий и гидратационных характеристик мембран и компонентов разделяемых смесей в селективность модифицированных мембран.

Исследования электромембранных систем, содержащих природные органические полиэлектролиты, показывает достаточно высокую эффективность процесса электродиализа при получении высокоочищенных препаратов гуминовых кислот и пектинов различного происхождения. Полученные при электродиализе щелочных почвенных экстрактов препараты гуминовых кислот могут использоваться для установления точного состава и физико-химических свойств этого вида гумуса. Данные по исследованию особенностей сорбции пектинов на ионообменных мембранах расширяет и углубляет фундаментальные представления о межчастичных взаимодействиях в системах мембрана – раствор полиэлектролита и могут быть использованы при целенаправленном подборе мембран для применения в производстве пектина.

Результаты электромембранного массопереноса и регенерации кислоты из кислых или нейтральных пектинсодержащих растворов могут служить основой для разработки технологических регламентов получения высокоочищенного пектина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Хванг С.-Т., Каттермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464с.
2. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 596с.
3. Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров. / Под. ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. 592с.
4. *Lightfoot E. N., Friedman I. J.* Ind. Engng. Chem. 1954. V.46. P.1579.
5. *Dohno R., Azumi T., Takashima S.* Desalination. 1975. V.16. P.55.
6. *Seno M., Yamabe T.* Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V.34. P.1741.
7. *Улитин О.А., Сидоренко И.А.* Изв. вузов. Пищ. технол. 1970. №3. С.54.
8. *Gregor H. P., Miller J. F. J.* Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P.5689.
9. *Котов В. В., Стручалина Т. И.* Изв. АН Кирг. ССР. 1986. №4. С.67-68.
10. *Шапошник В. А.* Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 175с.
11. *Котов В. В., Стручалина Т. И.* Изв. АН Кирг. ССР. 1986. №5. С.47.
12. *Helffferich F.* Ion Exchange. McGraw-Hill., New-York, 1962. 490с.
13. *Шапошник В. А., Емельянов Д. Е., Дробышева И. В.* Коллоидн. журнал. 1984 Т.46. №4. С.820.
14. *Котов В. В.* Электрохимия. 1985 Т. 21. №12. С. 1678.
15. *Котов В. В., Исаев Н. И., Шапошник В. А.* Журн. физ. химии. 1972. Т.46. №2. С. 539.
16. *Котов В. В., Исаев Н. И.* Теория и практика сорбционных процессов. ВГУ. Воронеж, 1974. Вып.9. С.139.
17. *Котов В. В., Исаев Н. И.* Теория и практика сорбционных процессов. ВГУ. Воронеж, 1972. Вып.7. С.94.
18. *Шапошник В. А., Дробышева И. В.* Электрохимия. 1979. Т. 15. №2. С. 252.
19. *Решетникова А. К., Рожкова М. В., Котов В. В., Акименко И. Б.* Электрохимия. 1996. Т.32. №2. С.200.
20. *Яковлев С. В., Карелин Я. А., Ласков Ю. М., Воронов Ю. В.* Очистка производственных сточных вод. Москва, Стройиздат. 1985. 335 с.
21. *Когановский А. М., Клименко Н. А.* Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. Киев, Наукова думка. 1974. 160 с.
22. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Москва, Химия. 1982. 464 с.

23. Золотарёва Р. И., Котов В. В., Жарких В. Т., Кукуева В. В. Электрохимия. 1977 Т. 13. №9. С. 1412.
24. Киреева Л. Д., Котов В. В., Золотарёва Р. И. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т.21. №12. С.1788.
25. Ионный обмен. /Под ред. Я. Маринского. Москва, Мир. 1968. 565 с.
26. Самсонов Г. В., Тростянская Г. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Ленинград, Наука. 1969. 336 с.
27. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград, Химия. 1970. 336с.
28. Пушкарёв В. В., Трофимов Д. И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ. Москва, Химия. 1975. 144 с.
29. Сидорова М. П., Кудратова Л. Х., Фридрихсберг Д. А. Вестн. Ленингр. ун-та. 1976. Вып. 22. С. 120.
30. Фридрихсберг Д. А., Сидорова М. П., Бежанидзе И. З. Вестн. Ленингр. ун-та. 1983. Вып. 4. С. 56.
31. Sata T. Colloid and Polym. Sci. 1978. V. 256. P. 62.
32. Гнусин Н. П., Березина Н. П., Томсон Р., Степанова Г. Г., Кононенко Н. А. Изв. АН Эст.ССР. Химия. 1981. Т. 30. №3. С. 213.
33. Kobus E. J. M., Heertjes P. M. Desalination. 1972. V. 10. P. 383.
34. Гнусин Н. П., Кононенко Н. А., Никоненко В. В., Березина Н. П., Электрохимия. 1986. Т.22. №11. С.1548.
35. Sata T. Kolloid Z. und Z. Polymer. 1971. V. 243. P. 154.
36. Sata T., Izuo R., Mizutani Y., Yamane R. J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. P. 317.
37. Sata T. Electrochim. Acta. 1973. V. 18. P. 199.
38. Sonin A. A., Grossman G. J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 3996.
39. Grossman G., Sonin A. A. Desalination. 1973. V. 12. P. 107.
40. Березина Н. П., Кононенко Н. А., Электрохимия. 1982. Т.18. №10. С.1396.
41. Дробышева И. В., Котов В. В., Шапошник В. А., Щедрина Л. П. Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. №4. С. 822.
42. Котов В. В., Селеменев В. Ф., Емельянов Д. Е., Бабенко Н. К. Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. №8. С.2117.
43. Ковтуненко Л. И., Смирнов Л. И., Титова Н. П. Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. №2. С. 323.
44. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. Москва, Химия. 1980. 232с.

45. Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Электрохимия. 1978. Т.14. №5. С.660.
46. *Patridge S. M., Peers A. M. J. Appl. Chem.* 1958. V. 8. P. 79.
47. Котов В. В., Шапошник В. А. Коллоидн. журнал. 1984. Т.46. №6. С.1116.
48. Парселл Э. Берклевский курс физики. Т.II. Электричество и магнетизм. Москва, Наука. 1971. 448 с.
49. Слесаренко В. Н. Современные методы опреснения морских и солёных вод. Москва, Энергия. 1973. 248 с.
50. Пилипенко А. Т., Гороновский Н. Т., Гребенюк В. Д. и др. Комплексная переработка шахтных вод. Киев, Техника. 1985. 183 с.
51. *Sata T. Kolloid Z. und Z. Polymer.* 1972. V.250. P. 980.
52. *Sata T. J. Colloid Interface Sci.* 1973. V.44. P. 393.
53. *Sata T., Izuo R. Colloid and Polym. Sci.* 1978. V. 256. P. 717.
54. *Tanaka Y. J. Membr. Sci.* 1981. V.8. P.115.
55. Гребенюк В. Д., Пономарёв М. И. Электродиализное разделение смесей. Киев, Наукова думка. 1992. 183с.
56. Пономарёв М. И., Жигинас А. Х., Чеботарёва Р. Д., Гребенюк В. Д. Электрохимия. 1983. Т. 19. №3. С. 387.
57. Никоненко В. В., Заболоцкий В. В., Лебедев К. А. Электрохимия. 1996. Т. 32. №2. С.258.
58. *Sata T. J. Membr. Sci.* 2000. V. 167. P. 1.
59. *Sata T., Mine K., Matusuki K. J. Colloid Interface Sci.* 1998. V.202. P.348.
60. *Sata T. Electrochim. Acta.* 1994. V.39. P.131.
61. *Sata T., Yamaguchi T., Matsusaki K. J. Phys. Chem.* 1996. V.100. P.16633.
62. Березина Н. П., Гнусин Н. П., Демина О. А., Анникова Л. А. Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С. 1325-1332.
63. Протасов К. В., Шкирская С. А., Березина Н. П., Заболоцкий В. И. Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1209-121
64. *Sata T., Yamaguchi T., Matsusaki K. J. Membr. Sci.* 1995. V.100. P.229.
65. *Grebenyuk V. D., Chebotareva R. D., Peters S., Linkov V. Desalination.* 1998. V. 115. P. 313.
66. *Sata T. J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993. P. 1122.
67. *Sata T. J. Phys. Chem.* 1993. V.97. P.6920.
68. Котов В. В., Решетникова А. К., Шолохова Г. А., Демидова О. Д. Способ модификации катионитовых мембран. А. с. СССР 1301440. 1987.
69. Котов В. В., Казакова О. В. Журн. физ. химии. 1997. Т.71. №6. С.1104.

70. *Кесслер И.* Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. Москва, Мир. 1964. 284 с.
71. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Москва, Мир. 1972. 382 с.
72. *Углянская В. А., Чикин Г. А., Селеменев В. Ф., Завьялова Т. А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж, ВГУ. 1989. 208с.
73. *Перегончая О. В., Котов В. В.* Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, ВГУ. 1999. Вып. 24. С. 73.
74. *Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Певницкая М. В.* Электрохимия ионитов. Новосибирск, Наука. 1972. 200 с.
75. *Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Мешечков А. И.* Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. №6. С.1518.
76. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах. Москва, Наука. 1996. 392 с.
77. *Гнусин Н. П., Березина Н. П.* Журн. физ. химии. 1995. Т.69. №12. С.2129.
78. *Перегончая О. В., Котов В. В., Селеменев В.Ф.* Проблемы химии и хим. технол. Воронеж, ВГУ. 2000. Вып.1. С.94.
79. *Котов В. В., Решетникова А. К., Казакова О. В., Акименко И. Б., Никулин С. С.* Проблемы химии и хим. технол. Липецк, ЛГТУ. 1997. С.62.
80. *Решетникова А. К., Котов В. В., Перегончая О. В., Акименко И. Б.,* Проблемы химии и хим. технол. Воронеж, ВГУ. 1998. Вып. 3. С. 141.
81. *Котов В. В., Перегончая О. В., Ткаченко С. В., Никулин С. С.* / Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т.2. №1. С. 54.
82. *Котов В. В., Перегончая О. В.* Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. №2. С.76.
83. *Сенкевич Т., Ридель К. Л.* Молочная сыворотка: переработка и использование в агропромышленном комплексе / Пер. с нем.; под ред. *Н. Н. Липатова.* Москва, Агропромиздат.1989. 269 с.
84. *Котов В. В., Ненахов Д. В., Стекольников К. Е., Перегончая О. В.* Журнал прикладной химии. 2009. Т.83. Вып.8. С.1277-1281.
85. *Орлов Д. С.* Химия почв: Учеб. Москва, МГУ. 1992. 400с.
86. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. Москва, Химия. 1967. 392с.
87. *Котов В. В.* Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж, 1987. 421 с.
88. *Ненахов Д. В., Котов В. В., Черняева М. А.* Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып.4. С.594-597.

89. *Вольфович Ю.М., Кононенко Н. А., Черняева М. А., Кардаш М. М., Шкабара А.И., Павлов А.В.* Серия. Критические технологии. Мембраны. 2008. №3. С.35-40.
90. *Донченко Л. В.* Технология пектинов и пектинопродуктов. Москва, ДеЛи. 2000. 256 с.
91. *Бодякина И. М., Котов В. В., Нетесова Г. А., Лукин А. Л., Селеменев В. Ф.* Электрохимия. 2013. Т. 49. № 3. С. 328
92. *Бодякина И. М., Котов В. В., Нетесова Г. А.* Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 4. С. 506-513
93. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. Москва, Химия. 1964. 574 с.
94. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров / Под ред. *И. В. Яминского*. Москва, Научный мир. 1997. 88 с.
95. Scanning Probe Microscopy Software “FemtoScan Online”. Moscow : Advanced Technologies Center, [www.Nanoscopy.net](http://www.Nanoscopy.net)
96. *Раковский А. В.* Введение в физическую химию Москва, ГОНТИ. 1938. 676 с.
97. *Робинсон Р., Стокс В.* Растворы электролитов. Москва, ИИЛ. 1963. 646 с.
98. *Шапошник В. А., Резников А. А.* Неэмперический расчет первичной структуры пектина. Воронеж, ВГАУ. 2006. С. 44-45.
99. *Котов В. В. Перегончая О. В., Селеменев В. Ф.* Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1034-1036.
100. *Нетесова Г. А., Котов В. В., Бодякина И. М., Лукин А. Л.* Журн. физической химии. 2012. Т.86. №9. С. 1569-1572.
101. *Simons R., Khonarian G. J.* Membr. Biol. 1978. Vol. 38. P.11-30.
102. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. Москва, Мир. 1977. 16 с.



## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	1
1. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛАБЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ.....	4
2. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА .....	16
3. МАССОПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ .....	34
3.1 Объемное модифицирование мембран.....	38
3.2 Модифицирование мембран полиэлектролитами .....	49
4. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ .....	57
4.1 Электродиализ щелочных почвенных экстрактов .....	57
4.2 Электродиализ растворов, содержащих пектины .....	63
4.3 Влияние плотности тока и концентрации пектина на электроперенос хлорид-ионов через мембрану МА-40.....	75
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	80
ЛИТЕРАТУРА .....	82
СОДЕРЖАНИЕ .....	88