

На правах рукописи



Белякова Наталья Васильевна

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И
СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ,
МОЗАИЧНЫХ И ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бутырская Елена Васильевна

Официальные оппоненты: **Дейнека Виктор Иванович**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», институт фармации, химии и биологии, кафедра общей химии, профессор

Яшкин Сергей Николаевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», химико-технологический факультет, кафедра аналитической и физической химии, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов

Защита состоится «26» декабря 2018 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д.212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018 г. Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>

Автореферат разослан «07» ноября 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Совершенствование методов извлечения гликолей и разделения их водно-солевых растворов является значимым вопросом для решения задач пробоподготовки и повышения аналитических свойств водно-гликолевых смесей. Этиленгликоль (ЭГ), соли щелочных металлов (LiCl, NaCl), а также их смеси используются для ингибирования техногенного гидратообразования при транспортировке природного газа [1]. Смесью минеральных солей и ЭГ присутствует в сточных водах производства антифризов и полиэфирных волокон. Одной из аналитических задач таких производств является контроль содержания ЭГ в его водно-солевых растворах.

Наиболее часто определение ЭГ в водных растворах проводится методом газовой хроматографии. При этом соль накапливается в инъекционных линиях хроматографической системы [2], что приводит к ошибкам определения. Поэтому необходимо проведение предварительной пробоподготовки водно-солевых смесей ЭГ, состоящей либо в удалении солей, либо в извлечении ЭГ.

Перспективными сорбентами для экстракции и разделения органических и неорганических химических соединений являются углеродные наночастицы (УНЧ). Выявлено, что их незначительные добавки (0,05 - 2%) в существующие материалы, в том числе в сорбенты, могут значительно улучшить их свойства. Сорбционные свойства УНЧ к этиленгликолю не исследованы, что обуславливает актуальность изучения взаимодействий ЭГ и УНЧ.

Эффективное разделение солей металлов и органических соединений по данным литературы наблюдается при диализе их растворов через дорогостоящие импортные мозаичные мембраны (ММ). В ООО "ИП "Щекиноазот" синтезированы относительно дешевые отечественные ММ марки АК. В литературе отсутствуют исследования по их применению для разделения органических соединений и солей металлов, что определяет актуальность такого исследования.

Извлечение ЭГ может быть выполнено методами экстракции, осаждения, дистилляции, хроматографии, электрохимическими методами. Экономическая предпочтительность и экологическая целесообразность метода диализа определяет актуальность совершенствования методов разделения водных растворов солей металлов и ЭГ безреагентным методом диализа.

Целью диссертационной работы является разработка способа твердофазной экстракции этиленгликоля из водного раствора углеродными наночастицами и способов разделения солей щелочных металлов и ЭГ на углеродных нанотрубках и диализом его водно-солевых растворов с мозаичными и ионообменными мембранами.

Для достижения поставленной цели решены задачи:

1. Исследование взаимодействий ЭГ с УНЧ различных производителей и выявление эффективных УНЧ для целей его твердофазной экстракции из водно-гликолевых растворов и разделения водно-солевых растворов ЭГ.
2. Исследование переноса солей и ЭГ из водных и водно-солевых растворов через мозаичные мембраны АК и ионообменные мембраны МК-40, МА-41.
3. Компьютерное моделирование взаимодействий ЭГ – УНТ в водном растворе методами квантовой химии.
4. Разработка способов твердофазной экстракции и разделения ЭГ и солей щелочных металлов и экспериментальное определение характеристик экстракции и разделения.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что наиболее эффективными УНЧ для целей твердофазной экстракции ЭГ и разделения водно-солевых растворов ЭГ являются углеродные нанотрубки (УНТ) ДЕАЛТОМ.
2. Методами квантовой химии выявлено, что на углеродных нанотрубках существуют энергетически неравноценные адсорбционные центры, и адсорбция ЭГ на данных центрах имеет мономолекулярный характер.
3. Показано, что наличие в ММ катионо- и анионообменных областей обеспечивает эффективный перенос через данную мембрану солей щелочных металлов, что не имеет места для ионообменных мембран вследствие эффекта доннановского исключения. Эффективный перенос солей через ММ и низкоеффективный перенос ЭГ служит основой способа их разделения.
4. Установлено, что мозаичная мембрана АК 45 наиболее эффективна для разделения солей щелочных металлов и ЭГ, что обусловлено почти одинаковым процентным соотношением в ионообменном материале данной мембраны катионообменных и анионообменных областей. Наиболее эффективными ионообменными мембранами для целей разделения является мембрана МК-40 в К-форме, что обусловлено отрицательным типом гидратации данного катиона, приводящего к снижению вязкости водно-солевого раствора ЭГ в порах мембраны.

Практическая и теоретическая значимость.

1. Углеродные наносорбенты с высоким сродством к ЭГ могут быть использованы для концентрирования водно-гликолевых растворов и разделения водных растворов, содержащих смесь ЭГ и солей металлов, а также в качестве модификаторов существующих сорбентов для целей аналитической химии и хроматографии.
2. Выявленные углеродные наносорбенты с высоким сродством к ЭГ могут быть применены для улучшения эксплуатационных характеристик анти-

фризов на основе ЭГ, поскольку допирование теплоносителей углеродными нанотрубками, обладающими высоким коэффициентом теплопроводности, существенно улучшает их свойства.

3. Результаты работы могут быть использованы для извлечения этиленгликоля из сточных вод различных производств, использующих ЭГ, для его последующего использования или безопасной утилизации.

4. Установление механизма взаимодействия ЭГ – УНТ является значимым для понимания природы влияния УНТ на свойства сорбентов и антифризов, допированных нанотрубками

5. Выявление природы эффективного разделения ЭГ и солей металлов на мозаичных и ионообменных мембранах является значимым для направленного выбора мембранных систем для эффективного разделения аналитов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Твердофазная экстракция ЭГ и разделение водного раствора хлорида калия и этиленгликоля на углеродных нанотрубках Деалтом характеризуется высокой степенью экстракции (86-94%) и разделения (>7), что обусловлено гидрофобно-гидрофильными взаимодействиями в системе "этиленгликоль-вода-хлорид калия-УНТ".

2. Способ разделения этиленгликоля и солей щелочных металлов диализом с мозаичными мембранами, основанный на незначительном переносе через них ЭГ и эффективном переносе солей, что обусловлено отсутствием эффекта исключения электролита из фазы мозаичной мембраны

3. Способ разделения этиленгликоля и солей щелочных металлов диализом с ионообменными мембранами, основанный на эффективном переносе через них этиленгликоля и отсутствием переноса солей вследствие эффекта доннановского исключения, а также использованием периодического режима диализа без протока, увеличивающего движущую силу диализа.

Структура и объем диссертации. Представлена введением, 4-мя главами, выводами, списком цитируемой литературы (185 ист.). Работа изложена на 133 стр. машинописного текста, содержит 36 рисунков, 18 таблиц.

Публикации. Основные положения работы изложены в 15 работах, из них 7 статей опубликованы в журналах, включенных в перечень ВАК РФ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях и симпозиумах: IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2008» (Воронеж, 2008); XIII Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ – 2011)» (Воронеж, 2011); Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар,

2012); XIV конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ – 2014)» (Воронеж, 2014); III Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» (Воронеж, 2014); Международной конференции «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes» (Сочи, 2015); Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2015); II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2015); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: ФАГРАН-2015» (Воронеж, 2015).

Личный вклад автора состоял в постановке и выполнении эксперимента, участии в интерпретации результатов, написании статей, подготовке докладов и выступлении на конференциях.

Работа поддержана ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», Соглашение №14.574.21.0112 от 21.10.2014, идентификатор проекта RFMEFI57414X0112.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи работы, сформулирована ее научная новизна, практическая и теоретическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В первой главе (Обзор литературы) проанализирована роль мембранных методов разделения в аналитической химии, проведен анализ данных по диффузии электролитов и неэлектролитов через ионообменные и мозаичные мембраны, проанализированы и обобщены сведения о роли углеродных наноструктур в создании новых сорбентов для извлечения органических соединений и ионов металлов из водных растворов.

Во второй главе (Объекты и методы исследования) даны характеристики использованных в работе материалов: этиленгликоля и углеродных наночастиц, мозаичных и ионообменных мембран. В качестве углеродных наночастиц исследованы фуллерен C₆₀ (ООО NeoTechProduct, Санкт-Петербург), углеродные нанотрубки Деалтом (ООО «Центр нанотехнологий», Москва) и Таунит ТМ (ООО "НаноТехЦентр", г. Тамбов). В диализной ячейке использованы мозаичные мембраны АК-45, АК-30, АК-80 и ионообменные мембраны МК-40 и МА-41 (ООО "ИП "Щекиноазот"). В обозначении мозаичных мембран АК-N число N показывает процентное содержание анионообменной составляющей в ионообменном материале мембраны. Если катионообменная часть мембраны

АК-N находится в Na-форме, а анионообменная часть - в Cl форме, то говорят, что мембрана находится в NaCl-форме.

В работе использованы методы исследования: редоксметрическое титрование для определения этиленгликоля, пламенная фотометрия для определения ионов щелочных металлов в водном растворе, метод переменных концентраций для построения изотерм адсорбции, метод диспергирования и центрифугирования для получения водных суспензий углеродных наночастиц и аналитов, метод диализа для разделения водно-солевых растворов этиленгликоля. Диализ проводился при $pH \sim 7$. В главе 2 также приведены схемы ячеек для диализа.

В третьей главе (Твердофазная экстракция этиленгликоля и разделение водного раствора этиленгликоля и хлорида калия на углеродных нанотрубках) приведены результаты экспериментов по твердофазной экстракции ЭГ и разделению водных растворов ЭГ и хлорида калия на углеродных наночастицах. Результаты сравнительного анализа эффективности адсорбции ЭГ фуллереном C_{60} и углеродными нанотрубками Таунит ТМ и Деалтом из $\sim 0,1$ М раствора этиленгликоля представлены на рис.1а. Выявлено, что УНТ Деалтом наиболее эффективны для целей твердофазной экстракции и разделения гликолевых растворов. Изотерма адсорбции ЭГ на УНТ Деалтом представлена на рис.1б.

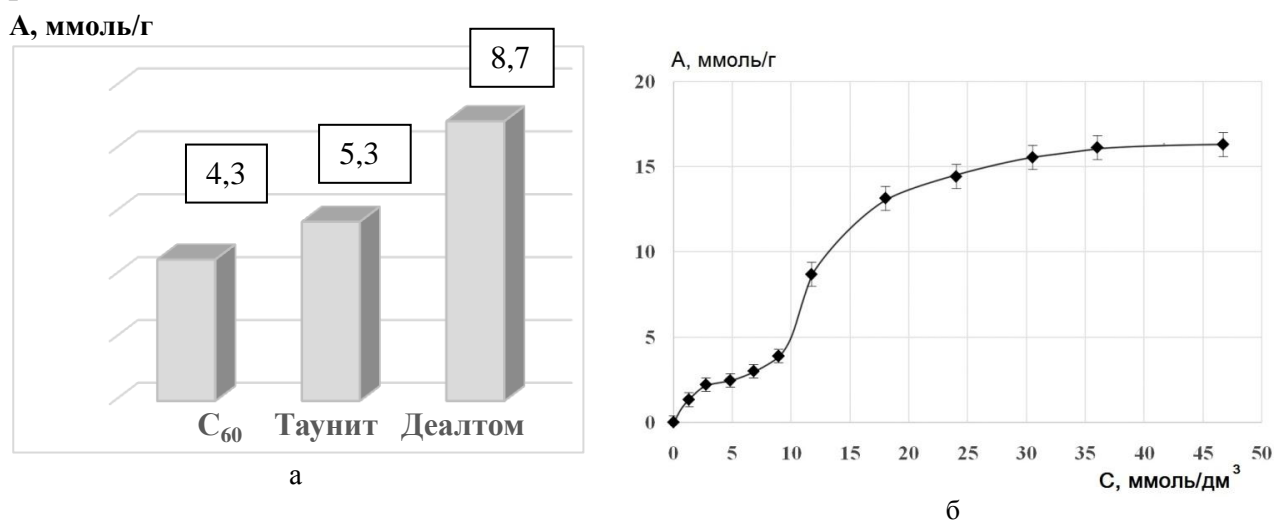


Рис. 1. а - Адсорбция этиленгликоля углеродными наночастицами различных производителей из 0,1М водного раствора ЭГ, б - Изотерма адсорбции ЭГ нанотрубками Деалтом (Максимальное относительное стандартное отклонение S_r при обработке результатов составило 6.3%)

Степень извлечения ЭГ (R) и коэффициент распределения (D) ЭГ между раствором и УНТ Деалтом, а также данные для построения изотермы представлены в табл. 1. Достаточно большие величины степени извлечения (77 - 91% при однократной сорбции) и распределения свидетельствуют о высоком

сродстве ЭГ и УНТ Деалтом и применимости данных УНТ для целей твердофазной экстракции и концентрирования этиленгликоля.

Таблица 1. Характеристики твердофазной экстракции ЭГ углеродными нанотрубками Деалтом из водного раствора ЭГ

C_0 , моль/дм ³	$C_{равн}$, ммоль/дм ³	A , ммоль/г	R	D
0.0147	1.3±0.1	1.3±0.1	91.2	309.2
0.0250	2.8±0.2	2.2±0.2	89.0	242.7
0.0295	4.8±0.2	2.5±0.2	83.7	154.4
0.0370	6.8±0.2	3.0±0.2	81.6	133.2
0.0480	8.9±0.4	3.9±0.4	81.5	131.8
0.0987	11.7±0.4	8.7±0.4	88.1	223.0
0.1496	18.0±0.5	13.2±0.5	87.9	219.3
0.1583	24.0±0.4	13.4±0.4	84.8	167.9
0.1860	30.5±0.5	15.6±0.5	83.6	152.9
0.1973	36.0±0.5	16.1±0.5	81.7	134.4
0.2098	46.7±0.7	16.3±0.7	77.7	104.8

C_0 и $C_{равн}$ – начальная и равновесная концентрации ЭГ в растворе; A – величина адсорбции на единицу массы адсорбента, R – степень извлечения ЭГ, D – коэффициент распределения ЭГ между водным раствором и УНТ Деалтом, максимальное значение относительного стандартного отклонения (S_r) при определении C равно 6.3 %.

Для интерпретации изотермы адсорбции (рис.1б) выполнено компьютерное моделирование взаимодействий УНТ с ЭГ. Оптимизированные структуры, энергии адсорбции ($E_{адс}^{кон}$, $E_{адс}^{бок}$) и отношение вероятностей адсорбции ЭГ конечным участком УНТ и ее боковой поверхностью ($P_{конц} / P_{бок}$) представлены на рис.2.

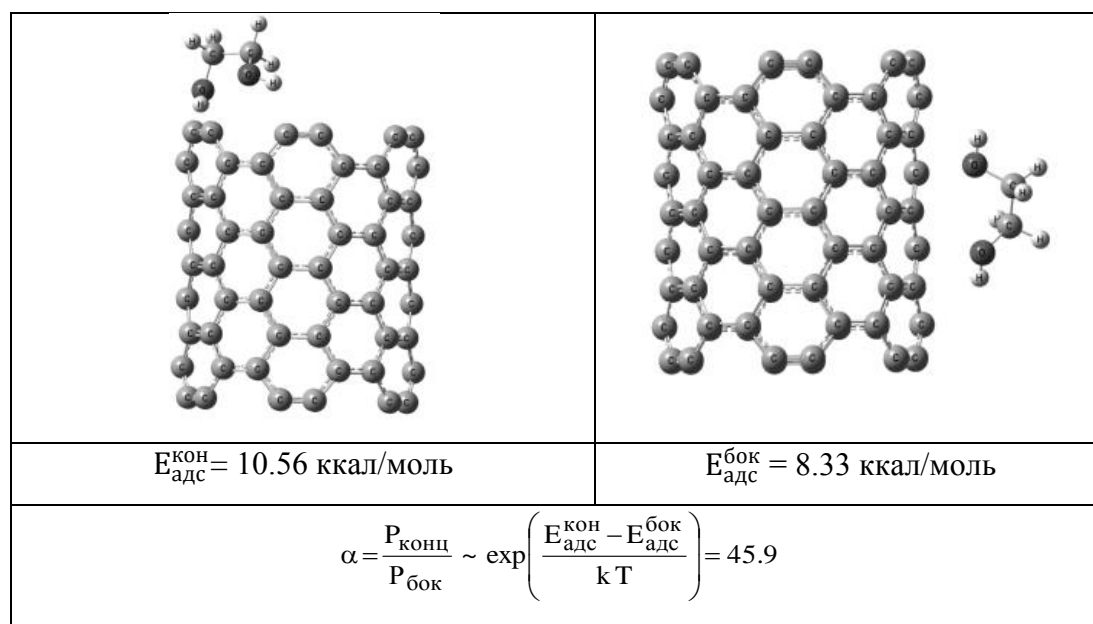


Рис. 2. Верхняя строка - оптимизированные структуры этиленгликоль - УНТ (6,6) при адсорбции концом (а) и боковой поверхностью наночастицы (б); средняя строка - рассчитанные энергии адсорбции ЭГ углеродной нанотрубкой из водного раствора методом V3LYP/6-31G(d,p) GD3 (PCM); нижняя строка - отношение вероятностей адсорбции ЭГ (α) концом и боковой поверхностью УНТ.

Расчет показал, что вероятность адсорбции ЭГ концом УНТ существенно выше вероятности адсорбции боковой поверхностью нанотрубки. Поэтому в первую очередь ЭГ будет адсорбироваться конечным участком УНТ. После заполнения данных адсорбционных центров начнется адсорбция боковой поверхностью.

Таким образом, при адсорбции ЭГ на УНТ происходит переход от адсорбции концом наночастиц к адсорбции боковой поверхностью УНТ. Поэтому вид изотерм адсорбции свидетельствует не о полимолекулярной адсорбции, а об адсорбции ЭГ на энергетически неравноценных сорбционных центрах.

В пользу мономолекулярной адсорбции свидетельствует также тот факт, что ЭГ в оптимизированных структурах атомами кислорода повернут к нанотрубке, и молекулам ЭГ второго слоя энергетически выгоднее образовать водородные связи с молекулами окружающей воды, чем с молекулой ЭГ первого слоя. В данной главе также проведено исследование адсорбции хлорида калия из водных растворов углеродными нанотрубками Деалтом (Табл.2).

Таблица 2. Характеристики адсорбции ЭГ и КСl на УНТ Деалтом из водно-солевого раствора ЭГ

До сорбции, ммоль/дм ³		После сорбции, ммоль/дм ³		Степень извлече- ния ЭГ, %	Степень извлече- ния КСl, %	Кoeffици- ент разде- ления ЭГ и КСl
C ⁰ _{ЭГ}	C ⁰ _{КСl}	C _{равн. ЭГ}	C _{равн. КСl}			
9.7	10	0.7±0.1	9.8±0.2	93.0	2.0	14.0
9.4	50	0.6 ±0.1	48.7±0.2	93.7	2.6	15.5
9.4	100	0.6 ±0.1	99.8 ±0.1	93.4	0.2	15.1
49.4	10	6.8 ±0.2	9.8 ±0.1	86.1	2.0	7.0
49.4	50	5.9 ±0.2	48.7±0.3	87.9	2.6	8.0
49.7	100	6.9±0.2	99.8±0.1	86.1	0.2	7.2
98.8	10	9.8±0.3	9.8±0.1	90.0	2.0	9.9
99.0	50	9.0±0.3	48.7±0.3	90.9	2.6	10.7
99.0	100	11.0±0.3	99.8±0.1	88.9	0.2	8.9

Эксперимент показал, что хлорид калия практически не сорбируется углеродными нанотрубками. Для исследования возможности разделения водно-солевых растворов этиленгликоля нанотрубками Деалтом были исследованы адсорбционные свойства данных нанотрубок к ЭГ и КСl из растворов, представленных в первом столбце в табл.2. Эксперимент показал, что наличие в растворе хлорида калия незначительно увеличивает адсорбцию этиленгликоля, а наличие этиленгликоля незначительно снижает адсорбцию хлорида калия. Достаточно высокие коэффициенты разделения ЭГ и КСl и степени извлечения этиленгликоля позволяют рассматривать УНТ как эффективные сорбенты для разделения водно-солевых растворов ЭГ и извлечения из них ЭГ.

Высокая адсорбция этиленгликоля и низкая адсорбция хлорида калия из водных растворов обусловлена следующими причинами. ЭГ в водном растворе

взаимодействует с молекулами воды посредством водородных связей. Энергия Н-связей вода-вода (4,7 ккал/моль) больше энергии водородных связей ЭГ-вода (4,2 ккал/моль) [3]. Молекулам воды энергетически выгоднее образовать водородные связи друг с другом, чем с молекулой этиленгликоля, и они стремятся "удалить" этиленгликоль к поверхности углеродных нанотрубок (гидрофобное взаимодействие), где также имеет место физическое взаимодействие молекулы ЭГ и УНТ.

Хлорид калия гидрофилен. Катион калия гидратируется молекулами воды и образует с ними более прочные связи, чем с УНТ. Поэтому между K^+ и УНТ присутствуют молекулы воды. Однако вследствие свойства гидрофобности УНТ их взаимодействие с молекулами воды отсутствует или является слабым, что обуславливает значительно меньшее сорбционное взаимодействие гидратированного катиона калия и УНТ по сравнению с взаимодействием ЭГ и УНТ.

Десорбция ЭГ проводилась в статическом режиме 0.1 М раствором пропанола-2 в течение 13 часов. Данный растворитель был выбран вследствие эффективного извлечения ЭГ указанным водно-спиртовым раствором с активными углей [4]. Степень десорбции ЭГ за 13 часов составила 71 %, при этом для времени $t > 11$ часов степень десорбции практически не увеличивалась.

В четвертой главе (Разделение водно-солевых растворов этиленгликоля с мозаичными и ионообменными мембранами) приведены результаты экспериментов по разделению водных растворов ЭГ и хлоридов натрия и калия диализом с мозаичными (ММ) и ионообменными мембраны (ИМ).

Разделение водно-солевых растворов ЭГ диализом с мозаичными мембранами (ММ) марок АК. Эксперимент проводили в двухкамерной ячейке с проточной исходной секцией и закрытой приемной секцией, разделенными одной из мембран АК-30, АК-45, АК-80. Определяли характеристики разделения ЭГ и солей диализом водных растворов, представленных в табл.3. Исследуемые растворы подавали в исходную секцию, в приемной секции находилась дистиллированная вода. При исследовании переноса водного раствора NaCl для исключения ионного обмена ММ находилась в NaCl форме, при исследовании переноса водного раствора KCl - в KCl форме.

На первом этапе для выяснения основ разделения ЭГ и солей щелочных металлов исследовали перенос через мозаичные мембраны солей из солевых водных растворов и ЭГ из водно-гликолевого раствора.

Таблица 3. Исходные растворы для разделения диализом с мозаичными мембранами

$9.90 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-3}$ М NaCl	$9.88 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-1}$ М NaCl	$9.90 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-2}$ М KCl
$9.88 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-2}$ М NaCl	$9.92 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-3}$ М KCl	$9.92 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-1}$ М KCl

Диализ водных растворов NaCl, KCl с мозаичными мембранами (ММ) марок АК. В исходную проточную секцию подавали растворы солей с концентрациями 0,001; 0,01 и 0,1 моль/дм³, в приемной закрытой секции находилась дистиллированная вода. В таблице 4 представлены значения отношений концентраций электролита в приемной секции к их концентрациям в начальной секции (%) для различного времени диализа NaCl (KCl) через мембраны АК-30, АК-45, АК-80 в NaCl (KCl) форме и катионообменную мембрану МК-40 в Na форме. Установлено, что уже через 15 минут для всех мозаичных мембран электролит наблюдается в приемной секции в отличие от катионообменной мембраны МК-40, где для малых начальных концентраций электролита действует доннановское исключение, вследствие чего концентрация электролита в приемной секции меньше предела обнаружения для времени диализа 15 и 30 мин, и очень незначительна для *большого* времени.

Эксперимент показал, что мозаичные мембраны (ММ), представляющие собой совокупность катионо- и анионообменных областей, эффективно переносят соли из водных растворов малых концентраций, что не имеет место для ионообменных мембран (ИМ) вследствие доннановского исключения. Физико-химическая природа переноса электролита малых концентраций через ММ состоит в том, что анионы (катионы) переносятся через мозаичные мембраны по анионообменной (катионообменной) областям, соответственно, без нарушения макроскопической электронейтральности [5], поэтому электролит не исключается из фазы мозаичной мембраны как в случае ионообменной мембраны. Необменно сорбированный электролит проникает в мозаичную мембрану без проникновения в нее коионов. Для ионообменной же мембраны имеет место электростатическое вытеснение коионов из фазы ионообменника, а, поскольку концентрация необменно сорбированного электролита в ионообменной мембране равна концентрации коионов (электронейтральность), электролит не проникает в идеальную ионообменную мембрану, а в реальной ионообменной мембране его концентрация мала.

Эксперимент с ММ марок АК показал, что для малых начальных концентраций соли в исходном растворе имеет место ее более эффективный перенос через мозаичные мембраны, чем для *больших*. Так, в случае разделяющей мембраны АК-45 и начальной концентрации NaCl 0,001 моль/дм³ через 4 часа концентрация NaCl в приемной секции составляет 96% от исходной, для $C_0 = 0,01$ моль/дм³ - 87%, а для $C_0 = 0,1$ моль/дм³ - только 37%, что обусловлено структурными особенностями мембраны. Действительно, в простейшем модельном случае мозаичную мембрану можно представить в виде соприкасающихся в шахматном порядке катионообменной и анионообменной частей, как показано на рис.3.

Таблица 4. Отношение концентрации соли в приемной секции к концентрации в исходной секции (%) для различного времени диализа NaCl, KCl через мозаичные мембраны

Мембрана, форма	Начальная концентрация NaCl, KCl (C_0), моль/дм ³																	
	10^{-3}						10^{-2}						10^{-1}					
	Время, мин																	
	15	30	60	120	180	240	15	30	60	120	180	240	15	30	60	120	180	240
Мозаичные мембраны																		
AK-30																		
NaCl	15±0.7	20±1.0	21±1.1	33±1.3	41±1.9	51±1.7	6±0.3	8±0.4	12±0.5	26±1.2	32±1.5	44±1.9	8±0.4	10±0.4	18±0.8	25±1.2	32±1.4	35±1.9
KCl	2.6±0.1	4±0.3	6.5±0.4	20±0.8	26±1.0	28±1.1	4±0.3	7.5±0.4	13.5±0.5	19±1.0	25±1.2	30±1.4	3±0.1	6±0.3	7.5±0.4	11±0.5	14±0.6	21±1.1
AK-45																		
NaCl	15±0.7	21±1.0	38.5±1.8	55.6±2.8	94±3.6	96±2.9	22±0.9	32±1.4	45±2.0	64±2.7	87±3.5	89±3.9	9±0.4	12±0.5	21±0.9	30±1.4	35±1.5	37±1.6
KCl	7.5±0.4	12.5±0.6	22.5±1.1	35±1.8	66±3.2	86±3.5	12±0.6	25±1.2	50±2.6	56±2.8	63±2.8	82±3.4	8.5±0.4	15±0.7	18±0.8	20±1.0	36±1.5	39±1.5
AK-80																		
NaCl	22±0.9	25±1.1	26±1.1	34±1.6	51±2.3	59±2.6	6±0.3	12±0.5	15±0.6	18±0.8	30±1.5	36±1.9	4±0.3	6±0.3	10±0.5	19±0.8	23±1.2	28±1.5
KCl	5±0.2	6.5±0.4	8±0.4	20±1.0	28±1.4	36±1.9	3±0.1	6±0.3	12.5±0.5	16±0.9	19±0.9	25±1.2	3±0.1	6±0.3	7.5±0.4	11±0.5	15±0.8	21±1.1
Ионообменная мембрана																		
МК-40																		
NaCl	Не обнаруживается							0.8±0.1	1.2±0.1	1.6±0.1	3±0.1	3.2±0.2	2±0.1	2.5±0.2	3.1±0.2	3.3±0.1	3.5±0.2	3.5±0.1
KCl	Не обнаруживается							0.4±0.1	0.4±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	1±0.1	2.5±0.3	3±0.2	3.5±0.1	3.5±0.2	4.5±0.3

Доверительный интервал рассчитан при доверительной вероятности $P = 0,95$ и $f = 4$.

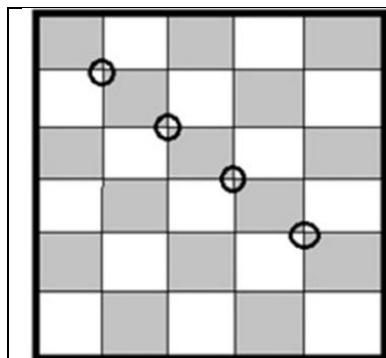


Рис.3. Простейшая модель мозаичной мембраны (ММ), серый цвет - катионообменная мембрана, белый цвет - анионообменная мембрана

Катионы переносятся через катионообменную часть ММ, анионы переносятся через анионообменную часть. В ММ существуют "узкие" места соприкосновения ионообменных мембран разных типов (показаны кружками на рис.3). Вследствие этого существует максимальная пропускная способность ММ к ионам каждого знака, обусловленная величиной площади соприкосновения однотипных ионообменных мембран. Поэтому несмотря на большую разность концентраций в начальной и конечной секциях при увеличении концентрации в начальной секции перенос ограничен данными "узкими" местами, что приводит к снижению проницаемости при увеличении концентрации электролита в начальной секции.

Диализ водного раствора ЭГ с мозаичной мембраной. На рис. 4 представлена зависимость концентрации ЭГ (исходная концентрация $9.90 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) в приемной секции диализатора от времени через АК-45. Как следует из рисунка, ЭГ через мембраны в КСl и NaCl -формах практически не переносится.

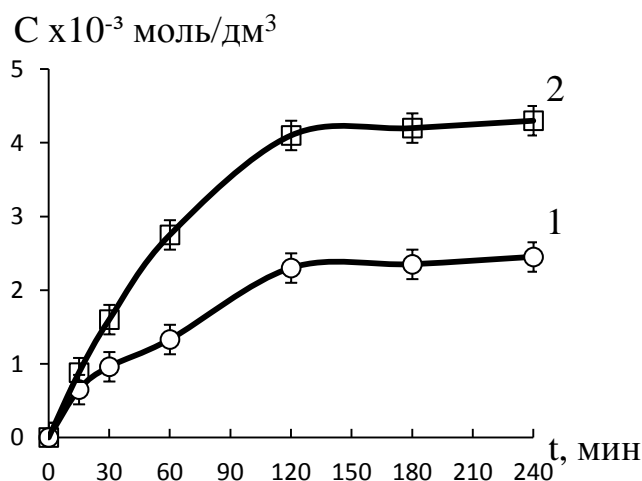


Рис. 4. Зависимость концентрации ЭГ в приемной секции диализатора от времени (мембрана АК-45, $C_0 \approx 0,1$ моль/дм³). Перенос ЭГ через мембрану АК-45 в КСl форме составляет 4,3 % и 2,5 % для мембраны в NaCl- форме за 4 часа, что обусловлено недостаточным объемом пор ММ. За это время переносится практически 90 % солей щелочных металлов из их водных растворов для исходных концентраций солей 0,01 моль/ дм³ и 0,001 моль/дм³ (табл. 5).

Таким образом, соли щелочных металлов эффективно переносятся через мозаичные мембраны, перенос же этиленгликоля очень незначителен, что может служить основой их разделения при использовании в диализной ячейке мозаичных мембран в качестве разделяющих.

Диализ водно-солевого раствора ЭГ с мозаичными мембранами АК. Для определения характеристик разделения ЭГ и соли в исходную проточную секцию подавали водно-солевые растворы ЭГ, представленные в табл.3. В приемной закрытой секции, где до начала диализа находилась дистиллированная вода, определяли концентрацию соли и ЭГ через 15, 30, 60, 120, 180 и 240 мин. Эксперимент показал наличие интенсивного переноса солей через ММ и незначительный перенос ЭГ за время диализа водно-солевого раствора

ЭГ. Для оценки эффективности разделения рассчитали коэффициенты разделения ЭГ и соли, представленные в табл.5.

Таблица 5. Коэффициенты разделения (α) ЭГ и NaCl, KCl после 4-х часов диализа через мозаичную мембрану АК-45

Диализуемый раствор	α		α		α
$9.90 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-3}$ М NaCl	38,0	$9.88 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-1}$ М NaCl	23,7	$9.90 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-2}$ М KCl	17,5
$9.88 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-2}$ М NaCl	30,8	$9.92 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-3}$ М KCl	19,4	$9.92 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-1}$ М KCl	13,4

Значительная величина коэффициентов разделения свидетельствует об эффективном разделении солей щелочных металлов и этиленгликоля диализом через ММ.

Диализ с ионообменными мембранами (ИМ). Определение характеристик разделения ЭГ и солей щелочных металлов проводили в трехкамерной непроточной ячейке, изготовленной из стекла. В центральную исходную ячейку, отделенную от крайних приемных секций ионообменными мембранами МК-40 и (или) МА-41 (табл.6), заполняли раствором, содержащим ~ 0,1 М ЭГ и 0,01 М соль(или смесь солей). Приемные секции заполняли дистиллированной водой. Основой разделения является отсутствие переноса солей через ИМ вследствие доннановского исключения и эффективный перенос через них ЭГ. На первом этапе диализ осуществляли в периодическом режиме без протока. Данный режим заключается в сливании пермеата из приемных секций каждые 15 мин., и их последующем заполнении дистиллированной водой для увеличения градиента концентраций, исходный раствор центральной секции при этом не обновлялся. Для каждого из представленных в таблице 6 вариантов начальных растворов было проведено 8 циклов, таким образом, время диализа составило 120 мин. После каждого цикла в пермеате определяли концентрацию ЭГ, хлоридов калия и натрия. Эксперимент показал, что во всех исследованных случаях соль в пермеате не обнаруживается, перенос же ЭГ достаточно интенсивен.

Таблица 6. Коэффициент разделения (α) ЭГ и солей щелочных металлов при диализе водно-солевых растворов ЭГ с ионообменными мембранами разных типов (рис. 8)

Диализуемый раствор	Мембрана 1		Мембрана 2		α
	Тип	форма	Тип	форма	
$9.90 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + 0,01М Na ₂ SO ₄	МК-40	Na ⁺	МК-40	Na ⁺	158
$9.90 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + 0,01М Na ₂ SO ₄	МК-40	Na ⁺	МА-41	SO ₄ ²⁻	173
$9.92 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	МА-41	SO ₄ ²⁻	МА-41	SO ₄ ²⁻	177
$9.90 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + 0,01М KNO ₃	МК-40	K ⁺	МК-40	K ⁺	334
$9,88 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + 0,01М KNO ₃	МК-40	K ⁺	МА-41	NO ₃ ⁻	281
$9.92 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + 0,01М KNO ₃	МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻	270
$9,88 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + 0,01 МKNO ₃ + 0,01 МNaNO ₃	МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻	-

В табл. 7 представлена суммарная (в обе приемные секции) средняя плотность потока этиленгликоля через ионообменные мембраны для периодического режима диализа без протока.

Величина потока ЭГ имеет порядок 10^{-8} моль/см² с, следовательно, диализ ЭГ протекает достаточно интенсивно. Максимальная суммарная плотность потока этиленгликоля наблюдается при диализе с ионообменными мембранами МК-40 в K⁺-форме и МА-41 в NO₃⁻ форме.

Таблица 7. Суммарная плотность потока этиленгликоля через ИМ при периодическом режиме диализа без протока

Мембрана, форма		Диализуемый раствор	Суммарная плотность потока этиленгликоля (J, 10 ⁻⁸ моль/см ² с) через ИМ							
			Номер цикла							
1	2		1	2	3	4	5	6	7	8
МК-40, K ⁺	МК-40, K ⁺	9.90·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 МКNO ₃	10,70 ±0,31	7,20 ±0,26	4,85 ±0,20	4,38 ±0,19	3,13 ±0,13	2,07 ±0,09	1,64 ±0,08	1,43 ±0,07
МК-40, K ⁺	МА-41, NO ₃ ⁻	9.88·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 МКNO ₃	8,63 ±0,28	6,49 ±0,23	5,03 ±0,22	2,47 ±0,12	2,13 ±0,10	1,55 ±0,07	1,23 ±0,05	1,09 ±0,05
МА-41, NO ₃ ⁻	МА-41, NO ₃ ⁻	0,1 М ЭГ + 0,01 М КNO ₃	6,53 ±0,23	5,53 ±0,21	4,76 ±0,21	4,07 ±0,19	2,29 ±0,10	2,09 ±0,10	1,50 ±0,07	1,29 ±0,08
МА-41, NO ₃ ⁻	МА-41, NO ₃ ⁻	9.88·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 МКNO ₃ + 0,01 М NaNO ₃	7,85 ±0,29	5,91 ±0,22	5,17 ±0,21	4,28 ±0,19	3,65 ±0,13	3,07 ±0,11	2,40 ±0,08	1,39 ±0,07
МА-41, SO ₄ ²⁻	МА-41, SO ₄ ²⁻	9.92·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,39 ±0,15	3,12 ±0,13	2,51 ±0,12	2,42 ±0,10	2,39 ±0,12	1,77 ±0,08	1,51 ±0,09	1,50 ±0,08
МА-41, SO ₄ ²⁻	МК-40, Na ⁺	9.90·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,71 ±0,16	2,95 ±0,13	2,56 ±0,10	2,33 ±0,10	2,24 ±0,10	1,97 ±0,09	1,37 ±0,08	1,17 ±0,05
МК40, Na ⁺	МК-40, Na ⁺	9.90·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,07 ±0,13	3,03 ±0,13	2,6 ±0,11	2,08 ±0,08	1,92 ±0,08	1,62 ±0,08	1,4 ±0,07	0,74 ±0,03

На рис 5. представлена зависимость степени извлечения этиленгликоля от времени диализа для различных типов и ионных форм мембран.

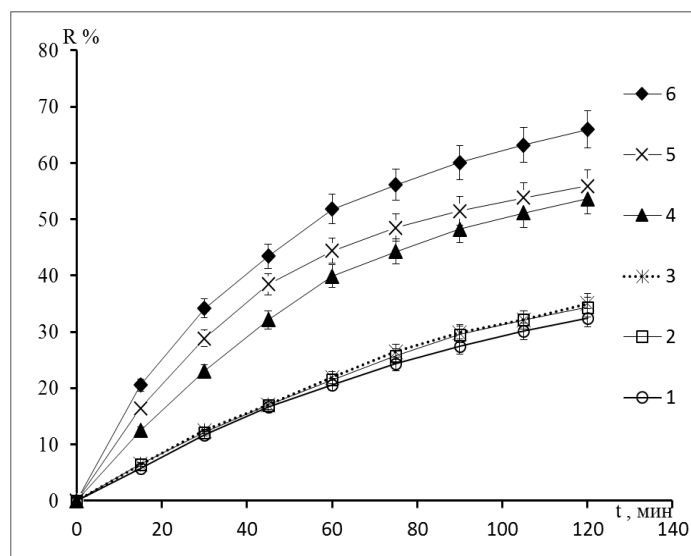


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ЭГ от времени диализа ~ 0,1 М ЭГ+0,01 М соль через ионообменные мембраны при периодическом режиме без протока:

- 1) мембрана 1- МК-40, Na⁺-форма, мембрана 2 - МК-40, Na⁺- форма;
- 2) мембрана 1-МК-40, Na⁺-форма, мембрана 2- МА-41, SO₄²⁻- форма;
- 3) мембрана 1-МА-41, SO₄²⁻-форма, мембрана 2-МА-41, SO₄²⁻- форма;
- 4) мембрана 1-МА-41, NO₃⁻-форма, мембрана 2-МА-41, NO₃⁻-форма;
- 5) мембрана 1- МК-40, K⁺-форма, мембрана 2- МА-41, NO₃⁻-форма;
- 6) мембрана 1- МК-40, K⁺-форма, мембрана 2- МК-40, K⁺-форма.

Из кривых рис.5 видно, что наибольшая степень извлечения наблюдается при диализе через ионообменные мембраны МК-40 в К- форме. Это объясняется тем, что катион калия уменьшает вязкость воды, в то время, как ион Na ее увеличивает. При периодическом режиме за два часа диализа из центральной секции в этом случае переносится 66% ЭГ (кривая 6 на рис. 5)

Помимо периодического диализа был проведен непрерывный диализ без протока (без обновления растворов в приемной и исходной секциях) в той же трехкамерной ячейке. Диализ проводился непрерывно 2 часа (что равно 8-ми пятнадцатиминутным циклам). Эксперимент показал, что при непрерывном режиме за два часа диализа из центральной секции переносится 24 % ЭГ, а при периодическом режиме без протока – 66 % в случае разделяющих мембран МК-40 в К⁺- форме. Это объясняется тем, что при периодическом режиме, сливание пермеата и заполнение приемных секций дистиллированной водой обеспечивает увеличение градиента концентрации – движущей силы диализа. Коэффициенты разделения ЭГ и соли представлены в последнем столбце табл.6. Достаточно высокая эффективность переноса ЭГ ионообменными мембранами и отсутствие переноса через них солей вследствие доннановского исключения обеспечивают эффективное разделение ЭГ и солей металлов диализом с ионообменными мембранами.

Разработанный способ пробоподготовки для аналитического контроля ЭГ в его водно-солевых растворах представлен в выводах.

ВЫВОДЫ

1. Углеродные нанотрубки Деалтом являются эффективными сорбентами для твердофазной экстракции ЭГ из водного раствора (степень извлечения 77-91 %) и водно-солевого раствора (степень извлечения 86-94 %).

2. Коэффициенты разделения водно-солевого раствора (ЭГ и КСl) на УНТ Деалтом лежат в интервале 7 – 15. Эффективность применения данных нанотрубок для целей разделения обусловлена гидрофобно-гидрофильными взаимодействиями в системе "этиленгликоль-вода-хлорид калия-УНТ.

3. Разработан способ разделения водно-солевых растворов ЭГ диализом с мозаичными мембранами. Наиболее эффективной для разделения водных растворов ЭГ и солей щелочных металлов является ММ АК-45, что обусловлено структурными особенностями мембраны. Коэффициенты разделения ЭГ и хлоридов щелочных металлов диализом с данной мембраной лежат в интервале 13-38. Выявлено, что мозаичные мембраны эффективны для переноса солей щелочных металлов из маломинерализованных водных растворов в отличие от традиционных ионообменных мембран, где данный перенос отсутствует вследствие явления Доннана. За 4 часа диализа через мембрану АК-45 в NaCl-форме

переносится 96 % NaCl ($C_0 \approx 0,001$ моль/дм³), 87 % NaCl ($C_0 \approx 0,01$ моль/дм³), для KCl формы – 86 % и 82 % KCl соответственно.

4. Разработан способ разделения этиленгликоля и солей щелочных металлов, основанный на доннановском исключении электролита при диализе с ионообменными мембранами. Периодический режим диализа без протока является наиболее эффективным по сравнению с непрерывным режимом без протока: при периодическом режиме за 2 часа диализа из водно-солевого раствора этиленгликоля ($\approx 0,1$ М ЭГ + 0,01М KNO₃) извлекается 66 % этиленгликоля, при непрерывном режиме – 24 %. Это обусловлено тем, что сливание пермеата и заполнение приемных секций дистиллированной водой при периодическом режиме, обеспечивает увеличение градиента концентрации – движущей силы диализа. Достаточно интенсивный перенос ЭГ для ионообменных мембран (величина потока имеет порядок 10^{-8} моль/см² с) и отсутствие переноса солей вследствие доннановского исключения обеспечивают эффективное разделение ЭГ и солей металлов диализом с ионообменными мембранами.

Цитированная литература

1. Mohammadi A. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + ethylene glycol or salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + methanol aqueous solution: Experimental determination of dissociation condition [Text] / A. Mohammadi, D. Richon // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2009. – Vol. 41. – P. 1374–1377.

2. Simultaneous Determination of Alcohols and Ethylene Glycol in Serum by Packed-or Capillary-Column Gas Chromatography [Text] / J. F. Livesey, S. L. Perkins, N. E. Tokessy [et al.] // Clinical chemistry. – 1995. – Vol. 41. N 2. – P. 300-305.

3. Влияние добавок минеральных ионов на гидратацию этиленгликоля [Текст] / А. Г. Рожкова, Е.В. Бутырская, М.В. Рожкова, В.А. Шапошник // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2006. – №1. – С.64-67.

4. Berezkin V.G. Gas chromatography in air pollution analysis [Text] / V.G. Berezkin, Y.S. Drugov // Journal of Chromatography Library. – 1991. – V.49. – P.56-64.

5. Weinstein J.N. Transport properties of charge-mosaic membranes I. Theoretical models [Text] / J.N. Weinstein, B.J. Bunow, S.R. Caplan // Desalination. – 1972. – Vol. 11, No. 3. – P. 341-377.

Основное содержание результатов диссертации изложено в работах

1. Разделение этиленгликоля и солей щелочных металлов на углеродных нанотрубках и мозаичных мембранах [Текст] / Н.В. Белякова, Е.В. Бутырская,

В.Ф. Селеменев, В.А. Шапошник // Заводская лаборатория и диагностика материалов. – 2018. – Т. 84, вып. 6. – С. 11-17.

2. Metal Salt and Non-Electrolyte Separation by Means of Dialysis Through the Composite Membranes [Text] / Е.В. Бутырская, Н.В. Белякова, Л.С. Нечаева, Л.В. Золотарева, В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев // American Journal of Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 7. – P. 478-486.

3. Углеродные нанотрубки как сорбенты для разделения этиленгликоля и хлорида калия [Текст] / Н.В. Белякова, Л.С. Нечаева, Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, вып. 4. – С. 526-532.

4. Квантово-химическое моделирование взаимодействий этиленгликоля и углеродных наночастиц [Текст] / Н.В. Белякова, Е.В. Бутырская, Л.С. Нечаева, В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, вып. 4. – С. 520-525.

5. Структура и гидратация органо-неорганических композитных материалов на основе МСМ-41 по данным ИК-спектроскопии [Текст] / С.И. Карпов, F. Roessner, В.Ф. Селеменев, Л.С. Нечаева, Н.А. Беланова, Е.В. Бородина, А.Н. Харин, Ю.Д. Меркулова, Н.В. Белякова, Л.А. Синяева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, вып. 3. – С. 273 - 283.

6. Выделение этиленгликоля из его водно-солевых растворов [Текст] / Е.В. Бутырская, Н.В. Белякова, В.А. Шапошник, М.В. Рожкова, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 6. – С. 956-963.

7. Извлечение этиленгликоля из водно-солевых растворов [Текст] / Е.В. Бутырская, Н.В. Белякова, М.В. Рожкова, Л.С. Нечаева // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 11. – С. 1847 -1851.

8. Бутырская. Е.В. Метод разделения электролитов и неэлектролитов диализом с ионообменными мембранами на основе эффекта Доннана [Текст] / Е.В. Бутырская, Н.В. Белякова [и др.] // «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2008» – 2008. – Воронеж. Т. 2. – С. 682-683.

9 Бутырская Е.В. Разделение электролитов и неэлектролитов (этиленгликоля) на основе эффекта Доннана [Текст] / Е.В. Бутырская, Н.В. Белякова, М.В. Рожкова // «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011)» – 2011. – Воронеж. – С. 303-306.

10. Расчет энергии активации транспорта этиленгликоля в ионообменных мембранах по данным квантово-химического моделирования их ИК-спектров [Текст] / Е.В. Бутырская, Н.В. Белякова, Л.С. Нечаева, Е.И. Дроздова // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. – 2012. – Краснодар. – С. 220.

11. Перенос электролитов через мозаичную мембрану АК-45 [Текст] / Е.В. Бутырская, Н.В. Белякова, Л.С. Нечаева, П.И. Кулинцов // XIV конференция физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ – 2014) и третий всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика

обменных процессов» с международным участием. –2014. – Воронеж.– С. 375-376.

12. Belyakova N.V. Dialysis of Electrolytes Through Mosaic Membrane AK-45, AK-30, AK-80 [Text] / E.V Butyrskaya, N.V. Belyakova, L.S. Nechaeva // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: International Conference – 2015. – Sochi. – P. 61.

13. Белякова Н.В. Диализ хлорида натрия с мозаичными мембранами [Текст] / Н.В. Белякова, Е.В. Бутырская, Л.С. Нечаева // Достижения молодых ученых: химические науки: Всероссийская молодежная конференция. –2015. –Уфа. – С. 171 - 173.

14. Компьютерное моделирование структуры сульфокатионообменника в форме валина [Текст] / Е.В. Бутырская, Н.В. Белякова, Л.С. Нечаева, В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием.– 2015. – Краснодар. – С. 168.

15. Адсорбция органических и неорганических соединений из водных растворов углеродными наночастицами [Текст] / Е.В. Бутырская, Е.А. Измайлова, Е.А. Волкова, Л.С. Нечаева, С.А. Запрягаев, Н.В. Белякова // «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: ФАГРАН-2015». –2015. – Воронеж. – С. 439-440.

Работы 1 –7 опубликованы в изданиях, входящих в Перечень ВАК