

ИЗСЛЕДВАНЕ ТРАНСПОРТНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА КАРБОКСИЛНА ЙОНООБМЕННА МЕМБРАНА

Йоана Александрова

INVESTIGATION OF THE TRANSPORT CHARACTERISTICS OF CARBOXYLIC ION EXCHANGE MEMBRANE

Yoana Alexandrova

ABSTRACT

The transport of manganese through a carboxylic ion exchange membrane was investigated by using a system containing HCl as a receiver solution and manganous chloride as a feed solution. The transfer rate was found to be affected by the H^+ concentration in the receiver solution and metal concentration in the feed solution. It increased with increasing H^+ ion concentration on the receiver solution. The diffusion and distribution coefficients of the ions depended on the initial metal concentration.

Key words: carboxylic membrane, transport of ions, sorption

ВЪВЕДЕНИЕ

През последните години все по-широко приложение в промишлеността намират мембранните методи за разделяне на смеси. Анализът на литературните данни показва, че йонообменните мембрани освен в електрохимични процеси могат да се използват и в диализни процеси, т. н. Донанова диализа. Изследван е преносът на Na^+ , K^+ , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} йони в процес на донанова диализа през сулфокатионообменни мембрани на основа флуорполимери и съполимери на стирен с дивинилбензен. Установено е, че преминаването на йоните през мембраните зависи от заряда и природата на йона, вида на приемащия разтвор, химичната и физичната структура на мембраната [1-8]. Последната се определя от начина на получаване на мембраната.

В тази връзка е синтезирана слабокисела йонообменна мембрана по метода на пастите. Тя се получава чрез радикалова съполимеризация на метилметакрилат и дивинилбензен в матрица от поливинилхлорид с последваща хидролиза за въвеждане на карбоксилни групи в съполимера [9].

В настоящата работа се изследва преносът на манган през карбоксилната йонообменна мембрана и нейните дифузионни и сорбционни свойства по отношение на някои двузарядни йони.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Използваната йонообменна мембрана е с йонообменен капацитет 3,41 meq/g суха мембрана в H^+ форма, влагосъдържание 0,320 g/g и 0,200 mm дебелина.

За изследване на преносните свойства на мембраната се използва диализна клетка с две камери, снабдени с бъркалки. Всяка камера е с обем 47 cm³ и ефективната повърхност на мембраната е 4,5 cm². Едната камера се запълва с разтвор на метален дихлорид, който служи като хранващ разтвор, а другата с разтвор на солна киселина, като приемащ разтвор. Периодично от двете камери се вземат проби и се определя количеството на металните йони чрез комп-лексометрично титруване с ЕДТА. Концентрацията на солната киселина се определя чрез титруване със стандартен разтвор на натриева основа, а рН на разтворите се следи с пехаметър, модел ОР 205.

Изследванията се провеждат при температура 298 К и скорост на разбъркване 700–800 rpm.

Коефициентът на дифузия (D , cm^2/s) се изчислява от формулата:

$$D = (Vd/2S) \operatorname{tg} \alpha \quad (1)$$

където V е обем на приемащия разтвор (cm^3); d – дебелина на мембраната (cm); S – ефективна повърхност на мембраната (cm^2); $\operatorname{tg} \alpha$ – наклон на линия, построена в координатна система: $\log C_0/(C_0 - 2C_t) - t$, където: C_0 и C_t са начална и текуща концентрация на металния йон при време t в захранващия разтвор (mol/dm^3) и t – време на диализа (s).

Сорбционните свойства на мембраната се изследват при контакт на предварително претеглени образци от нея с 0,1 М разтвор на метален дихлорид (40 cm^3) в продължение на 5 дни, време необходимо за установяване на равновесие в системата. След това мембранните образци се отделят от разтвора, промиват се с бидестилирана вода и повърхността им се подсушава с филтърна хартия. Един от образците се потапя в 40 cm^3 разтвор на 1 М HCl за определяне количеството на обменно задръжания метален йон в мембраната, а друг в бидестилирана вода за определяне количеството на молекулно адсорбирания разтвор.

Сорбционният капацитет на мембраната (Q , mol/g) се изчислява по формулата:

$$Q = V(C_0 - C_p) / m \quad (2)$$

където: V е обем на разтвора с който контактува мембраната (dm^3); C_0 и C_p – начална и равно-весна концентрация на металния йон в разтвора (mol/dm^3) и m – маса на мембраната (g).

Коефициентът на разпределение на йоните (λ) се изчислява по формулата:

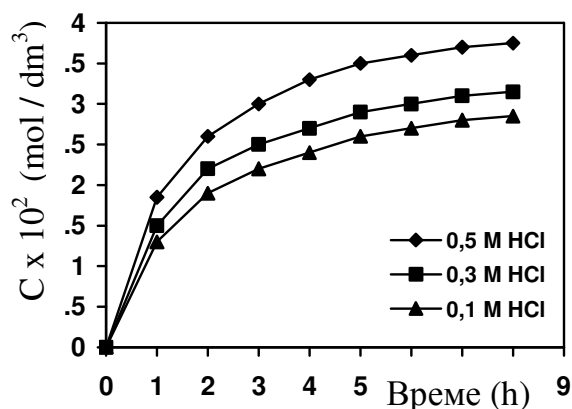
$$\lambda = (C_{\text{Me}^{2+}})_m / (C_{\text{Me}^{2+}})_p \quad (3)$$

където: $(C_{\text{Me}^{2+}})_m$ и $(C_{\text{Me}^{2+}})_p$ са равновесни концентрации на металния йон в мембраната и разтвора (mol/dm^3).

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

На фиг. 1 е представена зависимостта на преноса на мангана през мембраната от

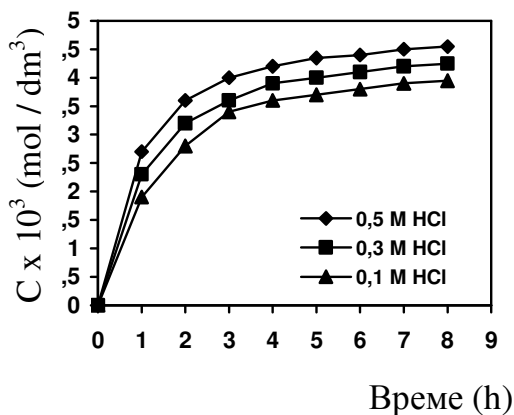
концентрацията на приемащия разтвор и времето на диализа. Концентрацията на захранващия разтвор е 0,1 М MnCl_2 , а концентрацията на киселината варира от 0,1 до 0,5 М.



Фиг. 1. Зависимост на концентрацията на мангановия йон в приемащия разтвор от концентрацията на солната киселина и времето на диализа.

От фигурата се вижда, че количеството на преминалите през мембраната манганови йони нараства с увеличаване концентрацията на солната киселина и времето на диализа. При 0,5 М HCl и време на диализа от 7 часа скоростта на преминаване на йоните през мембраната (V) нараства с 32% в сравнение с тази при 0,1 М HCl и същото време на диализа (табл. 1). Това показва, че преминаването на мангана през мембраната от захранващия в приемащия разтвор се осъществява освен чрез дифузионен по-ток под действие на концентрационен градиент и чрез активен пренос под действие на H^+ поток през мембраната в противоположна посока. Установено е, че по време на преноса рН на захранващия разтвор намалява постепенно от 4,2 до 1,9.

Аналогични данни се получават и при използване на 0,01 М MnCl_2 като захранващ разтвор и солна киселина с различни концентрации (фиг. 2). С увеличаване концентрацията на HCl нараства и количеството на преминаващите Mn^{2+} йони през мембраната, но тяхната скорост-та на пренасяне намалява с около един порядък при по-ниската концентрация (табл. 1).



Фиг. 2. Зависимост на концентрацията на мангановия йон в премащия разтвор от времето на диализа и концентрацията на солната киселина. Захранващ разтвор: 0,01 M MnCl₂.

Таблица 1. Резултати от преносните свойства на мембраната

Захранващ разтвор	Приемащ разтвор	Vx10 ⁵ , mol/cm ² h
0,1 M MnCl ₂	0,1 M HCl	4,18
	0,3 M HCl	4,77
	0,5 M HCl	5,52
0,01 MnCl ₂	0,1 M HCl	0,58
	0,3 M HCl	0,63
	0,5 M HCl	0,67

Проведените изследвания и резултатите за сорбционните и дифузионни свойства на мембраната са представени в таблица 2.

Таблица 2. Дифузионни и сорбционни свойства на мембраната

Захранващ разтвор	Dx10 ⁶ cm ² /s	Qx10 ³ mol/g	λ
0,1 M CaCl ₂	0,96	0,65	0,02
0,1 M BaCl ₂	1,36	2,37	0,10
0,1 M MgCl ₂	1,65	3,00	0,08
0,1 M MnCl ₂	2,10	1,20	0,07
0,01 M CaCl ₂	0,41	0,53	0,14
0,01 M BaCl ₂	0,51	1,61	0,71
0,01 M MgCl ₂	0,62	1,40	0,46
0,01 M MnCl ₂	0,72	1,00	0,45

От представените резултати в таблицата се вижда, че стойностите на дифузионния коефициент и сорбционния капацитет нарастват с увеличаване концентрацията на металния йон в захранващия разтвор, а тези за коефициента на разпределение намаляват. С най-нисък дифузионен коефициент са калциевите йони. Това може би се дължи на факта, че сорбционният капацитет на мембраната по отношение на калциевите йони е по-нисък от този за останалите йони, както и на по-силно взаимодействие на Ca²⁺ йони с карбоксилните групи на мембраната. Връзката на йоните с мембраната може да бъде йонна, координационна и молекулярна, определена от закона на Донан. Степента на използване на йонизираните карбоксилни групи е около 12–15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Macenauer J., M. Handlirova and I. Machae. Estimation of equilibrium compositions in dialysis of aqueous solutions of metal sulfates on cation exchange membranes.- *J. Membr. Sci.*, 1991, v.60, pp. 157-167.
2. Xue T., R.Longwell and K. Osseo-Asare. Mass transfer in Nafion membrane systems. Effects of ionic size and change on selectivity.- *J. Membr. Sci.*, 1991, v.58, pp. 175-189.
3. Takahashi K., K. Tsuboi and H. Takeuchi. Mass transfer across cation exchange membrane.-*J. Chem. Eng. Japan*, 1989, v. 22(4), pp. 352-357.
4. Sudoh M., H. Kamei, S. Nakamura and M. Kawamori. Donnan dialysis concentration using cation exchange membranes, prepared by paste method.- *J. Chem. Eng. Japan*, 1990, v. 23(6), pp. 680-685.
5. Ersoz M., and H. Kara. Cobalt (II) and nickel (II) transfer through charged polysulfonated cation exchange membrane.-*J. Colloid and Inter-face Sci.*, 2000, v. 232(2), pp. 344-349.
6. Pyrzynska K. Preconcentration and recovery of metal ions by Donnan dialysis.- *Microchemica acta*, 2006, v. 153(3-4), pp. 117-126.
7. Yang H and N.Pintauro. Multicomponent space charge transport model for ion exchange.- *AIChE J.*, 2000, v. 46(6), pp.269-280.
8. Tor A., E. Cengelogne, M.Ersoz and G.Arslan. Transport of Cr(III) through cation exchange membrane by Donnan dialysis in the

- presence of same metals of different valences. – *Desalination*, 2004, v.170(2), pp. 151-159.
9. Alexandrova I.,G. Iordanov. Preparation and properties of weak acid ion exchange membranes based on PVC / Poly (MMA-co-DVB) polymer system, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer chemistry*, 1996, v. 34, pp. 2285-2288.

Представена за печат на 07.10.2007 г.