

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



ГОЛЕВА ЕЛЕНА АЛЕКСЕЕВНА

**ДОННАНОВСКИЙ ДИАЛИЗ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ
ФЕНИЛАЛАНИНА НА ПРОФИЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ
ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ**

Специальность: 02.00.04 – физическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент, В.И. Васильева**

Воронеж – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ.....	10
1.1. Механизмы ионного транспорта и особенности переноса амфолитов в ионообменных мембранах.....	10
1.2. Мембранные методы выделения и разделения аминокислот.....	21
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	38
2.1. Алкилароматическая аминокислота, её свойства.....	38
2.2. Ионообменные мембраны, их свойства.....	41
2.3. Методы изучения физико-химических характеристик ионообменных мембран.....	45
2.3.1. Определение обменной емкости мембран.....	45
2.3.2. Определение массовой доли воды в ионообменных материалах.....	46
2.3.3. Измерение плотности и толщины ионообменных мембран.....	46
2.4. Методы определения химического состава и структуры ионообменных мембран.....	48
2.4.1. Изучение микроструктуры мембран методом РЭМ.....	48
2.4.2. Исследование химического состава поверхности мембран методом ИК-спектроскопии.....	51
2.4.3. Оценка микрорельефа поверхности мембран методом атомно-силовой микроскопии.....	52
2.5. Методы анализа растворов.....	52
2.5.1. Компонентный анализ.....	52
2.5.1.1. Спектрофотометрическое определение концентрации фенилаланина в растворе.....	52
2.5.1.2. Определение концентрации ионов натрия (калия) методом эмиссионной фотометрии пламени.....	54
2.5.1.3. Фотометрическое определение концентрации фосфат-ионов.....	55
2.5.1.4. Аргентометрическое определение концентрации хлорид-ионов.....	56

2.5.2. Измерение вязкости водных растворов аминокислоты вискозиметрическим методом.....	57
2.5.3. Определение размера частиц в водных растворах методом динамического рассеяния света.....	58
2.6. Сорбции фенилаланина на ионообменной мембране.....	59
2.7. Методика стационарного непрерывного доннановского диализа.....	60
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ФЕНИЛАЛАНИНА НА ПРОФИЛИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ.....	65
3.1. Механизм сорбционного процесса фенилаланина на ионообменных мембранах с гладкой и профилированной поверхностью.....	66
3.2. Параметры равновесной сорбции фенилаланина на профилированных ионообменных мембранах.....	82
ГЛАВА 4. СОПРЯЖЕННЫЙ ДИФфуЗИОННЫЙ ПЕРЕНОС АМИНОКИСЛОТЫ И МИНЕРАЛЬНОЙ СОЛИ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ДОННАНОВСКОМ ДИАЛИЗЕ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ.....	90
4.1. Выбор рациональных условий диффузионного массопереноса фенилаланина и хлорида натрия через ионообменные мембраны.....	90
4.2. Структурные изменения профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр при диффузии фенилаланина.....	96
4.3. Сопряженный диффузионный перенос аминокислоты и минерального компонента через сульфокатионообменную профилированную мембрану.....	103
ГЛАВА 5. ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ РАСТВОРА СМЕСИ ФЕНИЛАЛАНИНА И ХЛОРИДА НАТРИЯ МЕТОДОМ ОБМЕННОГО ДИАЛИЗА.....	116
5.1. Селективное извлечение ионов электролита из раствора смеси с аминокислотой обменным диализом с профилированными ионообменными мембранами.....	116
5.2. Деминерализация водно-солевого раствора фенилаланина нейтрализационным диализом с профилированными ионообменными мембранами.....	135

5.3. Выделение аминокислоты из раствора смеси фенилаланина и хлорида натрия рециркуляционным нейтрализационным диализом.....	142
ВЫВОДЫ.....	147
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Экологическая целесообразность диализа, проводимого без затрат химических реагентов и не требующего расходов электричества, представляется оптимальной для выделения аминокислот после микробиологического синтеза из смеси с минеральными компонентами и сахарами. Согласно современным представлениям диализ классифицируют по двум типам: обычный (диффузионный процесс разделения растворенных веществ, различающихся молекулярными массами, через полупроницаемые мембраны под действием градиента химических потенциалов компонентов) и доннановский (диализ растворов электролитов на электрически заряженных мембранах). В условиях, когда движущей силой является только градиент концентрации, электролит при его низкой концентрации в растворе через ионообменную мембрану практически не переносится вследствие явления доннановского исключения (Gibbs J.W., Donnan F.G. 1911). Доннановский обменный диализ, основанный на взаимодиффузии через мембраны электролитов с общим ионом (Wallace R.M., 1967), позволяет преодолеть электростатический барьер, который создают фиксированные ионы ионообменных мембран для одноименных с ними зарядов (коионов). На принципе обменного диализа основан непрерывный процесс деионизации растворов, использующий одновременно катионо- и анионообменную мембраны и сопровождающийся реакцией нейтрализации – нейтрализационный диализ (Igawa M., 1986), который применяется при опреснении воды (Bleha M., Dammak L., Денисов Г.А., Никоненко В.В., German M., Igawa M., Wisniewski A.), обессоливании растворов, содержащих полисахариды и полиэлектролиты (Тищенко Г.А., Bleha M.) и т.д. Анализ ограниченного количества работ об использовании методов диализа для выделения и очистки аминокислот показывает, что препятствием на пути их внедрения являются низкие скорость и селективность диффузионного переноса веществ через мембраны. В связи с этим актуальность данной работы определяется необходимостью направленного подбора мембран с заданными свойствами (в частности, профилированных) и поиска дополнительных эффектов,

которые позволили бы увеличить эффективность и селективность выделения целевых продуктов.

Исследования проводились при поддержке Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0111.

Цель работы: физико-химические закономерности и характеристики диффузионного транспорта аминокислоты и минеральной соли при доннановском диализе их растворов на профилированных гетерогенных ионообменных мембранах.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Сравнительный анализ равновесия сорбции фенилаланина из водных растворов на ионообменных мембранах с гладкой и профилированной поверхностью, определение параметров и механизма сорбционного процесса, оценка влияния аминокислоты на изменение структурных характеристик профилированных мембран.

2. Исследование сопряженного диффузионного транспорта фенилаланина и минеральной соли через профилированные ионообменные мембраны, выбор условий эффективного и селективного выделения аминокислоты методом стационарного диализа.

3. Установление закономерностей деминерализации водно-солевых растворов фенилаланина методом обменного диализа, выявление роли кислотности принимающего раствора.

Научная новизна.

▪ Установлено, что мембраны с геометрически неоднородной профилированной поверхностью обладают улучшенными характеристиками сорбции, диффузионного транспорта и разделения в растворах аминокислоты и минеральной соли по сравнению с серийно выпускаемыми гладкими мембранами за счет увеличения доступности активных центров, роста пористости и влагосодержания, возможности формирования на элементах профиля поверхности областей с возвратным движением раствора.

- Методами ИК-спектроскопии и динамического рассеяния света, вискозиметрическими измерениями доказан полимолекулярный характер сорбции фенилаланина профилированными гетерогенными ионообменными мембранами за счет образования сложных ассоциативных структур аминокислоты как в фазе мембраны, так и внешнего раствора. Определены концентрационные границы существования и распределение ассоциатов по размерам в растворах фенилаланина.

- Установлено влияние фенилаланина на микроструктуру профилированной мембраны, приводящее к её значительному уплотнению (уменьшение высоты и радиуса элемента профиля), а также к сглаживанию микрорельефа поверхности вследствие гидрофобизации, снижения влагосодержания, уменьшения количества и размеров макропор на поверхности и в объеме.

- Обнаружен антибатный характер концентрационных зависимостей коэффициентов диффузионной проницаемости сульфокатионообменной мембраны в индивидуальных растворах сильного электролита и аминокислоты, а также в их смеси. Основными причинами уменьшения коэффициента диффузионной проницаемости мембраны с увеличением концентрации аминокислоты являются образование пространственных ассоциатов фенилаланина в поровом пространстве мембраны и гидрофобные взаимодействия биполярных ионов с матрицей ионообменника.

- Выделение аминокислоты из смеси с минеральной солью диализом наиболее эффективно из разбавленных растворов, что соответствует условиям реализации явлений «облегченной» диффузии аминокислоты и доннановского исключения сильного электролита в ионообменных мембранах.

- Показано, что при нейтрализационном диализе водно-солевых растворов фенилаланина в результате буферного действия аминокислоты нивелируется эффект изменений во времени величины рН деминерализуемого раствора, характерный для индивидуальных растворов сильных электролитов.

Практическая значимость.

Выявленные физико-химические закономерности диффузионного транспорта в системах, содержащих профилированные гетерогенные ионообменные мембраны и водно-солевые растворы фенилаланина, позволяют определять рациональные условия разделения компонентов методом доннановского диализа. Разработан способ разделения фенилаланина и хлорида натрия, основанный на эффектах доннановского исключения электролита и «облегченной» диффузии аминокислоты в сульфокатионообменной мембране (Пат. на изобретение РФ 2457894 опубл.10.08.12, Бюл. № 22).

Положения, выносимые на защиту:

1. Повышенная сорбционная способность профилированных гетерогенных ионообменных мембран в растворах фенилаланина по сравнению с гладкими мембранами обусловлена особенностями их микроструктуры, что приводит к увеличению вкладов не только обменной, но и необменной составляющих сорбционного процесса.

2. Эффективность разделения аминокислоты и минеральной соли доннановским диализом с ионообменными мембранами в водородной или гидроксильной форме определяют два основных фактора:

- электростатические взаимодействия коионов минеральной соли с фиксированными группами ионообменника (эффект доннановского исключения);
- сочетание диффузионного переноса с реакцией протонирования биполярных ионов аминокислоты в фазе мембраны (явление «облегченной» диффузии).

3. Кислотность принимающего раствора при обменном диализе водно-солевых растворов фенилаланина играет определяющую роль в смещении равновесия реакции протонирования биполярных ионов аминокислоты в исходном деминерализуемом растворе, что создает условия для избирательного трансмембранного переноса компонентов.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе данные получены автором лично и при его непосредственном участии. Совместно

с научным руководителем проведен анализ и обсуждение результатов, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2012, 2016); Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015); Международная конференция «ИОНИТЫ» (Воронеж, 2011, 2014); Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Туапсе, 2010); Всероссийская научная конференция «Мембраны» (Владимир, 2013; Нижний Новгород, 2016).

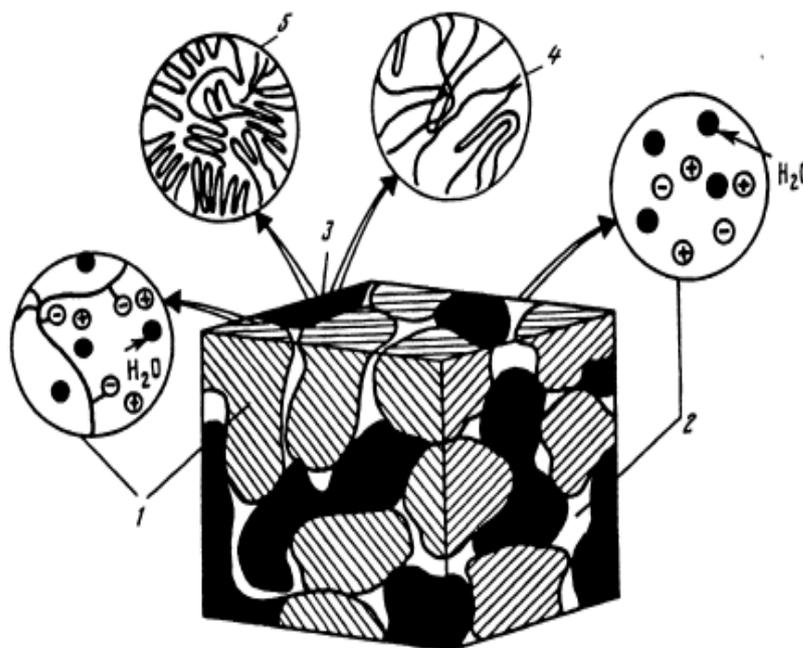
Публикации: по теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 7 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК, 1 патент на изобретение и 8 материалов и тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, изложена на 172 страницах машинописного текста, включая 19 таблиц, 67 рисунков и библиографический список, содержащий 224 наименований литературных источников.

ГЛАВА 1. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

1.1. Механизмы ионного транспорта и особенности переноса амфолитов в ионообменных мембранах

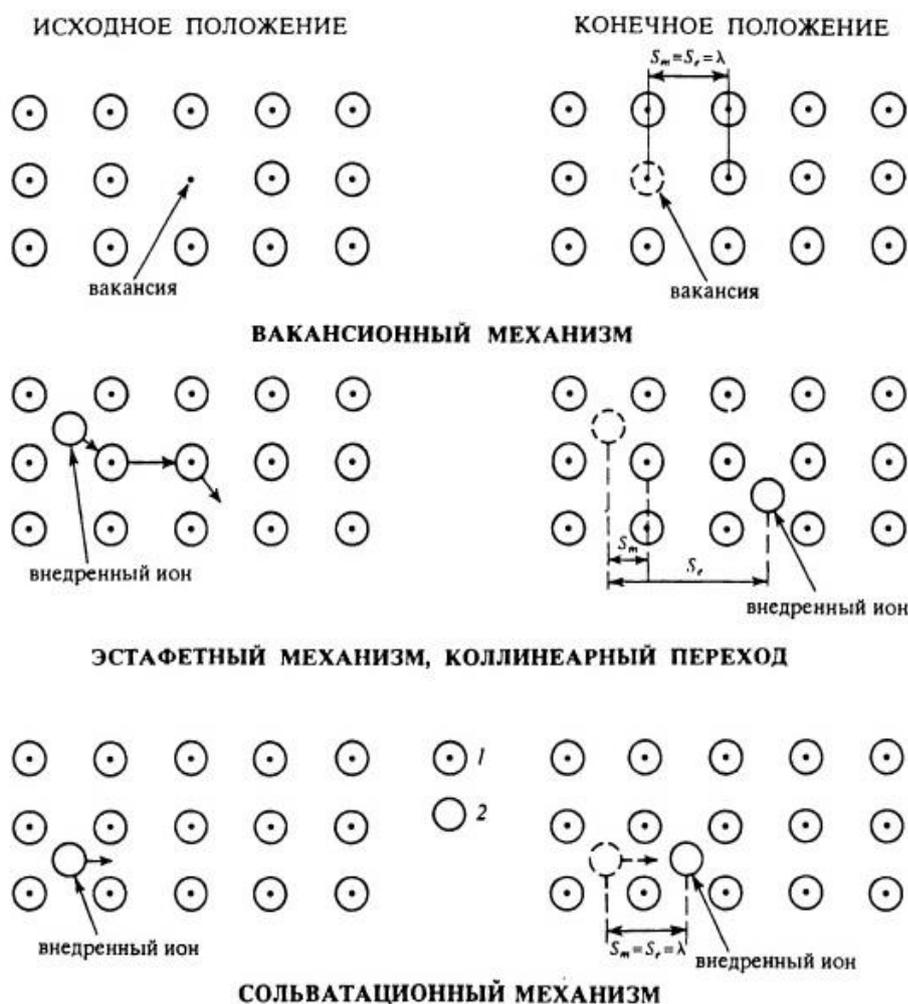
Ионообменные мембраны – полимеры, в объеме которых распределены неподвижные фиксированные ионы и подвижные противоионы. В составе ионита выделяют такие микрофазы как гелевая, межгелевая и гидрофобные участки полимерной матрицы (рис. 1.1). Гелевой фазой ионита является совокупность микропор с гидрофильными участками матрицы, фиксированными ионами и противоионами [1]. Межгелевая микрофаза представляет собой промежутки, которые заполнены равновесным электронейтральным раствором. Гидрофобные участки полимерной матрицы - скопление полимерных цепей без ионогенных групп и или инертный связующий материал (полиэтилен).



1 – гелевые участки (заряд гидротированных фиксированных ионов, компенсируется гидротированными противоионами и коионами), 2 – межгелевые промежутки (внутренняя часть мезо- и макропор), 3 – гидрофобные участки, 4 – полимерные цепи без ионогенных групп, 5 – инертный связующий материал (полиэтилен).

Рис. 1.1. Схематическое изображение многофазной структуры ионита [2].

Представления о многофазной структуре ионита позволяют сделать вывод о трех механизмах переноса ионов в ионообменных материалах: вакансионный, эстафетный и сольватационный (рис. 1.2) [1, 3-8].



1 - фиксированная группа, 2 – противоион, S_m и S_e – соответственно элементарное смещение массы и заряда.

Рис. 1.2. Схематическое изображение многофазной структуры ионита [1].

Вакансионный механизм заключается в миграции противоионов от одной фиксированной группы к другой, если она вакантна. Эстафетный механизм предполагает образование эстафеты свободным ионом, который выталкивает противоион, связанный с фиксированной группой. В свою очередь, вытолкнутый ион выталкивает следующий связанный противоион. Перенос иона, аналогичный транспорту по междоузлиям в ионных кристаллах относится к сольватационному

механизму, при котором наблюдается скачкообразный характер движения и существование потенциального барьера из-за перескока свободного иона из одного окружения в другое.

Перенос веществ через ионообменные мембраны. Транспорт веществ через ионообменную мембрану может осуществляться по механизмам молекулярной диффузии вследствие градиента температуры и химического потенциала, электромиграции заряженных частиц в электрическом поле и переноса компонента за счет конвективного движения среды под действием градиента давления.

Таким образом, общий поток любого компонента через ионообменную мембрану J представляет собой сумму трех составляющих: диффузионной (J_d), миграционной (J_e) и конвективной (J_c):

$$J = J_d + J_e + J_c \quad (1.1)$$

Важное свойство ионообменных мембран состоит в способности пропускать вещества посредством диффузии [4, 6]. Математическое описание процесса диффузии предложено в работах Фика на основе анализа экспериментальных данных и аналогий с математическими уравнениями теплопроводности, выведенными Фурье. Дифференциальная форма первого закона Фика записывается в виде:

$$J_d = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) = -D \operatorname{grad} C \quad (1.2)$$

где J_d – диффузионный поток, D – коэффициент диффузии, C – концентрация.

В упрощенном виде для одномерной стационарной диффузии:

$$J_d = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.3)$$

В стационарных условиях диффузионные свойства мембраны оцениваются с помощью коэффициента диффузионной проницаемости P мембраны и коэффициента диффузии \bar{D} в ее фазе [1, 4, 6]:

$$\bar{J} = \bar{D} \frac{\bar{C}_1 - \bar{C}_2}{d} = P \frac{C_1 - C_2}{d} \quad (1.4)$$

где \bar{J} – диффузионный поток вещества через мембрану, \bar{C}_1 , \bar{C}_2 – концентрации вещества в фазе мембраны, C_1 , C_2 – концентрации вещества в фазе раствора, d – толщина мембраны.

Учитывая трудности определения отношения между равновесными концентрациями в растворе и мембране диффузионные свойства оценивают, используя величину коэффициента диффузионной проницаемости P .

Первую известную работу по диффузии в мембранах выполнил J.A. Nollet в 1748 г. [9], в которой показано, что проницаемость мембраны была выше воды, а не для этанола. Впервые R. Dutrochet в 1827 году в отличии от J.A. Nollet использовал органические и неорганические мембраны для разделения смешанных растворов, рассматривая взаимодиффузию жидкостей, как процесс, протекающий в двух противоположных направлениях [10].

В 1911 году F.G. Donnan развил мембранную теорию диффузии [11] и установил, что мембраны с фиксированными ионами блокируют сорбцию коионов.

Традиционным подходом к описанию распределения ионов между мембраной и равновесным раствором электролита в отсутствие внешнего электрического тока является термодинамический подход, приводящий к соотношениям Доннана [11]. При этом равенство электрохимических потенциалов ионов в обеих фазах, записанное отдельно для каждого катиона и аниона системы, характеризует равновесие на границе мембрана-раствор электролита:

$$\bar{\mu}_i^0 + RT \cdot \ln \bar{\alpha}_i + z_i F \cdot \bar{\varphi} = \mu_i^0 + RT \cdot \ln \alpha_i + z_i F \cdot \varphi \quad (1.5)$$

где $i = +, -$; $\mu_i^0, \bar{\mu}_i^0$ – стандартный электрохимический потенциал i -го иона в фазе раствора и в фазе мембраны; $\varphi, \bar{\varphi}$ – электрический потенциал фазы раствора и фазы мембраны; $\alpha_i, \bar{\alpha}_i$ – активность i -го иона в фазе раствора и в фазе мембраны; z_i – заряд i -го иона с учетом знака; $R = 8,31$ Дж / (моль·К); T – температура; F – число Фарадея.

Из условия равенства электрохимических потенциалов в растворе и мембране следует, что при равновесии между фазами ионита и раствора устанавливается скачок потенциала, называемый доннановской разностью потенциалов, который определяется по формуле:

$$\Delta\varphi_D = \bar{\varphi} - \varphi = -\frac{RT}{z_i F} \cdot \ln \frac{\bar{\gamma}_i c_i}{\gamma_i c_i} \quad (1.6)$$

где $\gamma_i, \bar{\gamma}_i$ – коэффициенты активности i -го иона в фазе раствора и в фазе мембраны; C_+, C_- – концентрации ионов во внешнем равновесном растворе, \bar{C}_+, \bar{C}_- – концентрации ионов в мембране.

Получают соотношение Доннана:

$$\left(\frac{\bar{c}_+}{c_+}\right)^{1/z_+} = \frac{\gamma_+^{1/z_+} \bar{\gamma}_-^{1/z_-}}{\bar{\gamma}_+^{1/z_+} \gamma_-^{1/z_-}} \cdot \left(\frac{\bar{c}_-}{c_-}\right)^{1/z_-} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\bar{c}_+}{c_+}\right)^{1/z_+} = K_D \left(\frac{\bar{c}_-}{c_-}\right)^{1/z_-} \quad (1.7)$$

где $K_D < 1$ «константа» Доннана, связанная с коэффициентами активности катионов и анионов в растворе γ_+, γ_- и в ионите $\bar{\gamma}_+, \bar{\gamma}_-$ соотношением

$$K_D = \left(\frac{\gamma_+}{\bar{\gamma}_+}\right)^{1/z_+} \left(\frac{\bar{\gamma}_-}{\gamma_-}\right)^{1/z_-} \quad (1.8)$$

Концентрации ионов во внешнем равновесном растворе и в мембране, связаны условием электронейтральности:

$$z_+ \bar{c}_+ + z_- \bar{c}_- = Q_0 \quad (1.9)$$

где Q_0 – эквивалентная концентрация фиксированных групп в мембране.

Условие электронейтральности для раствора: $z_+ c_+ + z_- c_- = 0$

С учетом того, что эквивалентная концентрация « с » электролита в растворе:

$$c = z_+ c_+ = -z_- c_-$$

получаем

$$c_+ = \frac{c}{z_+} \quad \text{и} \quad c_- = -\frac{c}{z_-} \quad (1.10)$$

Эквивалентная концентрация \bar{c} коионов в мембране:

$$\bar{c} = -z_- \bar{c}_-$$

отсюда

$$\bar{c}_- = -\frac{\bar{c}}{z_-} \quad (1.11)$$

Условие (1.9) принимает вид:

$$z_+ \bar{c}_+ - \bar{c}_- = Q_0 \quad \text{или} \quad \bar{c}_+ = \frac{Q_0 + \bar{c}}{z_+} \quad (1.12)$$

Подставив (1.10-1.12) в соотношение Доннана (1.7), получается:

$$\frac{Q_0 + \bar{c}}{\left(\frac{z_+}{c}\right)^{1/z_+}} = K_D \left(\frac{\bar{c}/z_-}{c/z_-}\right)^{1/z_-} \quad (1.13)$$

отсюда

$$(Q_0 + \bar{c})^{1/z_+} \cdot (\bar{c})^{-1/z_-} = K_D c^{1/z_+ - 1/z_-} \quad (1.14)$$

В случае $z : z$ электролита ($z_+ = -z_- = z$), получаем

$$(Q_0 + \bar{c}) \cdot (\bar{c}) = K_D^z c^2 \quad (1.15)$$

Эквивалентную концентрацию коионов в мембране определяет решение квадратного уравнения (1.15):

$$\bar{c} = -\frac{Q_0}{2} + \sqrt{\frac{Q_0^2}{4} + K_D^z c^2} = -\frac{Q_0}{2} + \frac{Q_0}{2} \sqrt{1 + \frac{4K_D^z c^2}{Q_0^2}} \quad (1.16)$$

Если $\frac{K_D^z c^2}{Q_0^2} \ll 1$, то используя формулу $\sqrt{1+a} \approx 1 + \frac{a}{2}$, получаем

$$\bar{c} \approx K_D^z \frac{c^2}{Q_0} \quad (1.17)$$

справедливую при малых концентрациях электролита в растворе.

$$\text{Отсюда для } 1 : 1 \text{ электролита } \bar{c} \approx K_D \frac{c^2}{Q_0}.$$

Формула для потока 1 : 1 электролита в общем случае имеет вид:

$$J_{эл} \approx K_D \frac{\bar{D}}{d} \cdot \frac{C^n}{Q_0} \sim 0 \text{ при } \frac{C}{Q_0} \ll 1 \quad (1.18)$$

где \bar{D} – коэффициент диффузии электролита в мембране, Q_0 – концентрация фиксированных ионов в мембране, C – концентрация электролита в исходном растворе, d – толщина мембраны, K_D – константа Доннана, в случае 1 : 1 электролита $n=2$ – для однородной мембраны, $n<2$ для неоднородной мембраны.

Теория Доннана объясняет причину уменьшения диффузионных потоков электролитов при диализе.

Диффузия электролита и неэлектролита через ионообменные мембраны имеют свои особенности. Влияние концентрации фиксированных ионов мембраны на перенос неэлектролитов и электролитов имеет антибатный характер: увеличение концентрации мало влияет на массоперенос неэлектролита и оказывает сильное воздействие на транспорт электролита. Согласно Ф. Гельфериху, поток неэлектролита через мембрану практически не зависит от одновременной диффузии электролита [12].

Перенос амфолитов в ионообменных мембранах. Амфолиты – слабые амфотерные электролиты, которые в водных растворах диссоциируют как с отщеплением ионов водорода, так и с отщеплением гидроксильных ионов. Как в свободном растворе, так и в водном растворе ионитов амфолиты могут существовать в виде катионов, анионов и биполярных ионов. Перенос амфолитов в мембранных системах имеет сложный механизм, так как они могут трансформироваться от одной к другой форме в зависимости от величины рН. Присутствие в мембранах в качестве противоиона иона водорода (или гидроксила) приводит к «облегчённой» диффузии ионов слабых электролитов [6,

13-28]. При «облегченной» диффузии переносимое вещество вступает в реакцию с противоионом мембраны – переносчиком, образуя с ним комплекс, который имеет более высокий коэффициент диффузии. Противоион T^Z , смещаясь к одной стороне мембраны, соединяется с веществом S (рис. 1.3) и образует комплекс ST^Z . Далее комплекс ST^Z диффундирует к другой стороне мембраны и диссоциирует, отдавая вещество S в раствор. Особенность переносчика заключается в том, что он не покидает мембрану вместе с переносимым компонентом, а остается в ней и вновь используется для нового транспортного акта.

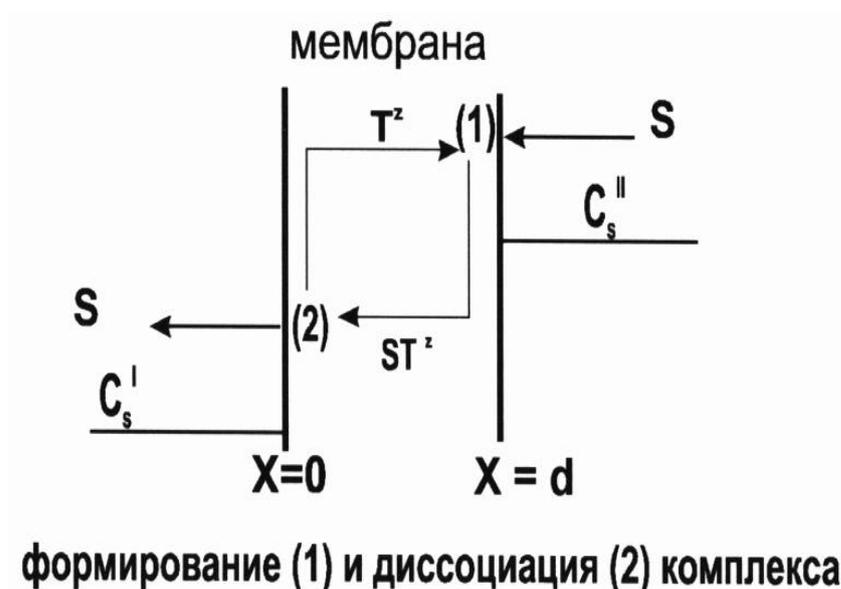


Рис. 1.3. Механизм «облегчённой» диффузии [21].

Описанный выше механизм «облегченного» транспорта наиболее близко осуществляется в жидких мембранах [29-37], но вследствие их нестабильности и короткого времени эксплуатации они не получили широкого промышленного применения. Использование мембран с жесткой структурой (ионообменных) улучшает устойчивость жидких мембран. Для объяснения «облегченного» переноса в мембранах авторы работ [3, 33, 38] использовали механизм эстафетного переноса ионов. Рассматривался перенос биполярных ионов аминокислот через катионообменную мембрану в H^+ форме [16]. Между биполярными ионами аминокислот и водородными ионами мембраны под действием градиента химического потенциала происходит многократно

повторяющийся элементарный транспортный акт, состоящий в передаче биполярного иона по эстафетному механизму от одного противоиона к другому. Однако, если катионообменная мембрана находится в Na^+ форме, то электростатическое отталкивание противоионами натрия протонированных аминогрупп ограничивают диффузионный массоперенос биполярных ионов (рис. 1.4).

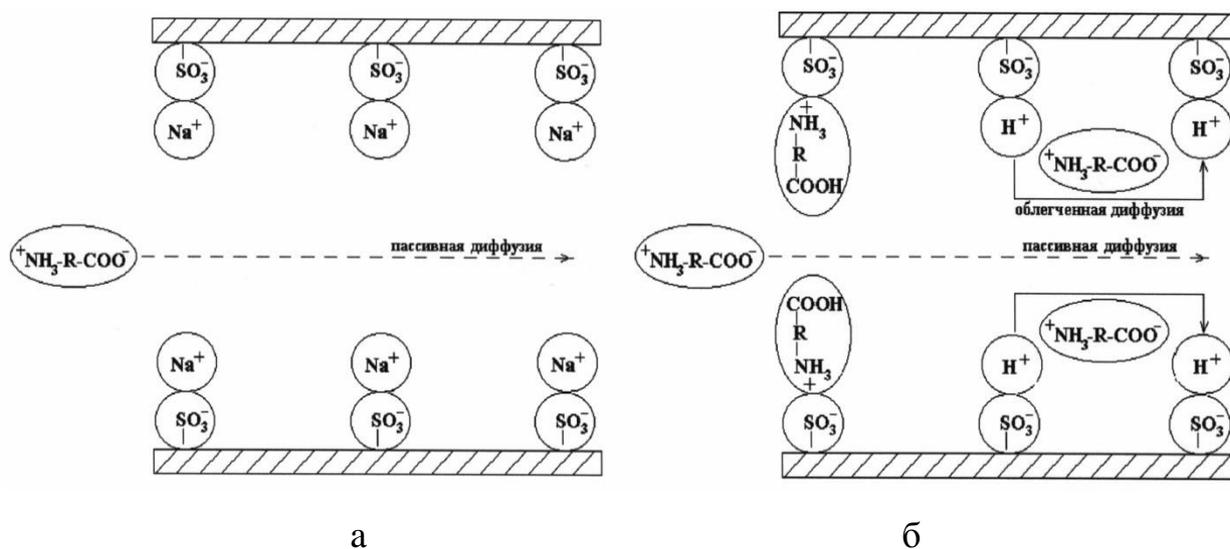


Рис. 1.4. Механизм переноса аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану в натриевой (а) и водородной (б) форме [6, 21].

Изучение переноса аминокислот (аспаргиновой, янтарной и винной кислоты [39], L-фенилаланина [41]) авторы [39-41] исследовали, используя мембрану РЕТЕТ с фиксированным комплексантом. Между катионом L-фенилаланина и переносчиком мембраны РЕТЕТ возникают силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи. Между биполярным ионом и переносчиком к этим взаимодействиям добавлялось электростатическое взаимодействие (рис. 1.5). Таким образом, при $\text{pH}=6,10$ количество поглощенного вещества и массоперенос аминокислоты были больше, чем при $\text{pH}=1,60$.

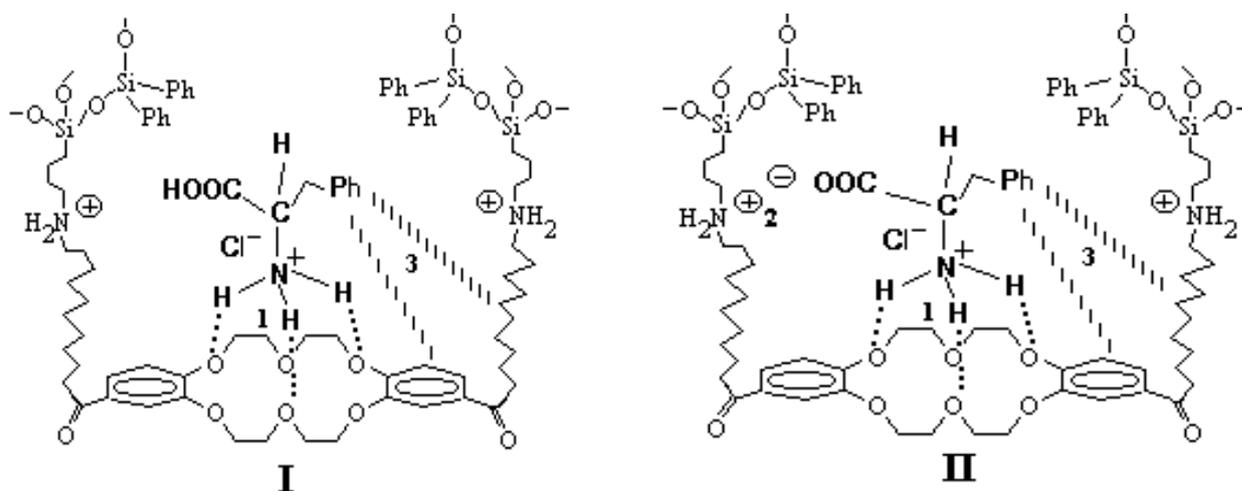


Рис. 1.5. Взаимодействий катиона (I) и биполярного иона (II) фенилаланина в мембране. Водородная связь (1), взаимодействия электростатическое (2) и Ван-дер-Ваальса (3) [41].

В серии работ [42-45] использование «облегченного» транспорта позволило, применяя полимерные мембраны с фиксированными переносчиками ионами Ag^+ , разделять смеси парафинов и олефинов. На поверхности мембраны образовывался комплекс за счет взаимодействий электронов π -связи олефинов с $2p$ -орбиталями ионов Ag^+ , который переносился через мембрану и на ее противоположной стороне распадался. Поток олефинов был более значительней по сравнению с переносом парафинов, что связано с пассивной диффузией последнего.

Авторами работ [46, 47], установлено что поток аланина через мембрану Nafion 117 в H^+ форме возрастал из-за увеличения количества катионов аминокислоты в растворе при $\text{pH} < 6$. Анализ кинетики диффузионного переноса при изучении влияния характеристик растворов, таких как концентрации, pH и температуры аминокислот показал, что насыщение происходит по типу Михаэлиса-Ментена. Перенос аланина, диффундирующего как анион под действием потенциала Доннана, через мембрану Nafion 117 в Na^+ форме возрастал при $\text{pH} > 6$. При сопоставлении экспериментальных данных Sikdar S.K. установил значительный массоперенос аминокислот через мембрану в водородной форме [46, 47] и органических кислот близкой молекулярной массы [48].

В отличие от авторов [46, 47] в работе [49], транспорт аланина в форме биполярного иона через мембрану в H^+ форме значительно лимитируется явлением концентрационной поляризации в области разбавленных растворов.

Под руководством проф. М. Metayer [13, 49, 50-54] проводилось изучение «облегченной» диффузии аминокислот используя ионообменные мембраны. В теоретических исследованиях для описания переноса авторы использовали теорию с «подвижными» переносчиками с предположением, что противоионы образуют обратимые комплексы по реакции:



Полный поток складывался из потоков диффузии биполярного иона аминокислоты и аминокислоты, образующий комплекс:

$$J = J_S + J_{S_a T_b^{bZ}} \quad (1.20)$$

Подвижность ионов в фазе ионообменника, константа равновесия реакции (1.19) и обменная емкость Q_0 определяют проницаемость мембраны.

В работах [50, 53] изучался перенос α -аланина в различных ионных формах через трубчатую и плоскую мембрану Nafion. Установлено, что мембраны цилиндрической формы предпочтительнее вследствие увеличения площади поверхности [55, 56]. При изучении диффузии фенилаланина через плоскую Nafion -117 и трубчатую Nafion -811X ионообменные мембраны получены зависимости потока аминокислоты и проницаемости мембраны от концентрации раствора, рассчитаны коэффициенты диффузии фенилаланина через мембрану [52].

Математическая модель, разработанная О.В. Григорчук [21], прогнозирующая поток вещества и коэффициент диффузионной проницаемости мембраны, позволила в работах [50, 54] описать концентрационные зависимости потоков аланина и фенилаланина через мембрану.

В работе [20] исследован сопряженный транспорт аминокислот и моносахаридов через сульфокатионообменную мембрану МК-40 в водородной форме, особенностью которого является наличие максимума фактора разделения

как функции концентрации раствора, дано объяснение полученным зависимостям на основе свойства концентрационного насыщения, характерного для явления облегченной диффузии.

В работе [57, 58] при анализе извлечения и концентрирования минеральных амфолитов из сточных вод и природных жидкостей установлено, что комбинирование биомембранных и электромембранных процессов, которые не требуют внесения в перерабатываемые среды химических реагентов и не приводят к появлению вторичных выбросов в окружающую среду является наиболее экологически целесообразным технологическим решением. Показано ухудшение транспортных характеристик анионообменных мембран в растворах амфолитов КНТ, NaH_2PO_4 , NaHCO_3 за счет стерических затруднений, нарастающих с ростом степени сшивки ионообменного материала и увеличением размеров противоионов гидратированных амфолитов, а также снижение обменной ёмкости вследствие депротонирования вторичных и третичных аминогрупп мембран ионами гидроксила, которые образуются в реакциях протолиза амфолита. Авторы выявили оптимальную переработку разбавленных ($<0.1 \text{ M}$) растворов амфолитов.

1.2. Мембранные методы выделения и разделения аминокислот

В промышленных масштабах аминокислоты получают химическим и микробиологическим способом. Химический синтез аминокислот является невыгодным, так как в результате его происходит образование рацемической смеси L- и D-изомеров аминокислоты. С помощью микробиологического синтеза получают 60% всего объема производимых L-форм аминокислот [59-61], что указывает на перспективность и достоинство этого способа. Исключение стадии разделения рацемической смеси при микробиологическом синтезе позволяет выпускать продукцию с доступной ценой, несмотря на техническую сложность осуществления способа. В результате микробиологического синтеза полученный целевой продукт аминокислот содержит также минеральные вещества и сахара вследствие. В связи с этим извлечение аминокислот из смешанных растворов с

сахарами и минеральными компонентами является проблемой на одной из стадий микробиологического синтеза.

Традиционными методами очистки аминокислот можно назвать экстракцию, хроматографию, электрофорез, ионный обмен и т.д. В силу того, что высокоэффективная жидкостная хроматография [62, 63] обладает низкими пределами обнаружения и погрешностью, как метод разделение и определение аминокислот она не целесообразна. Разработаны технологии селективного экстракционного извлечения аминокислот [62, 64-66], но экстрагировать зачастую не представляется возможным. Ионообменные же процессы [67-70] для селективного и эффективного извлечения аминокислот не рациональны в силу использования кислот и щелочей для регенерации ионообменников. Использование кислотных и щелочных растворов ведет к росту массы компонентов в сточных водах по сравнению с массой выделяемых примесей, загрязнению получаемых веществ, их удорожанию и вызывает экологические проблемы.

Согласно современным представлениям мембранные технологии заменяют общепринятые способы разделения и извлечения (испарение, экстракцию, ионный обмен) и применяются в областях, в которых известные методы неприменимы или малоэффективны [71-74].

Методы, разделение в которых достигается за счет характеристических свойств, проявляемых веществами при их индуцированном, т.е. вызванном воздействием каких-либо сил, переносе из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу называют мембранными методами разделения [72].

Электромембранные методы разделения и очистки аминокислот.

Впервые электромембранный способ деминерализации аминокислот был предложен Т. Astrup и А. Stage, используя ионообменные мембраны [75]. Электродиализ в различных вариантах аппаратного исполнения позволяет эффективно разделять смеси, содержащие аминокислоты [18, 76-79]. Авторы работы [75] приводят схему и методику обессоливания аминокислот, по которым из 2%-го раствора глицина (Gly) получают продукт с содержанием основного

вещества 97%. Авторы указывают, что аминокислоты, которые получены ферментацией, не могут быть обессолены электродиализом, потому что содержат высокомолекулярные примеси. Проведенная в работе [76] электродиализная очистка аминокислот от неорганических примесей позволяет извлекать аминокислоты высокой чистоты за счет интенсификации электромассопереноса и проведения в режиме сверхпредельного тока процесса деминерализации. В [77] описано применение метода электродиализа для деминерализации промышленных сточных вод, содержащих аминокислоту (п-гидроксифенилглицин) и минеральные соли (сульфат аммония и дигидрофосфат натрия). Показана возможность удаления более 70% от начального содержания солей, рассчитана эффективность обессоливания, затраты электроэнергии, степень обессоливания и потери аминокислоты. Работы по изучению принципов выделения аминокислот методом электродиализа активно ведутся на кафедре аналитической химии ВГУ [17, 27, 68, 80-83]. Выделение аминокислот предложено проводить с использованием циркуляционного эффекта, а также эффектов облегченной диффузии и электромиграции. Авторы работы [78] показали, что эффективность разделения смешанных растворов, содержащих аминокислоты и ионизированные минеральные компоненты, в области линейной концентрационной поляризации ионообменных мембран (плотность тока ниже предельных диффузионных) очень мала. Установлено, что эффективное разделение смесей аминокислот и ионизированных неорганических компонентов достигается при нелинейной концентрационной поляризации ионообменных мембран (плотность тока выше предельных диффузионных величин). Предложен [81] электромембранный способ извлечения основных аминокислот из смешанных растворов солей с D-винной кислотой, используемой для разделения рацемата, в качестве заключительной стадии процесса химического синтеза. Определено влияние концентрации исходного раствора, плотности тока, строения ионообменных мембран и боковых групп переносимых аминокислот на величину фактора концентрирования растворов основных аминокислот в электромембранных системах, включающих биполярные и катионообменные

мембраны [81]. Установлено, что при электродиализе вследствие диффузионного и электроосмотического потока потери аминокислот от минеральных примесей достаточно велики. Помимо этого, авторы работы [84] при исследовании необратимой диссоциации молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе показали возможность превращения фиксированных ионов триметиламмония мембраны МА-41 в третичную аминогруппу при реакции с гидроксильными ионами с образованием метанола (бесцветная ядовитая жидкость)



В подтверждение к этому еще R. Simons в работе [85] обратил внимание на возможность превращения четвертичных аммониевых оснований в третичные амины.

Диализ смесей, содержащих аминокислоты. Обычный диализ – диффузионный процесс разделения растворенных веществ, различающихся молекулярными массами, через полупроницаемые мембраны под действием градиента химического потенциала [28]. Диализ же растворов электролитов на электрически заряженных мембранах называют доннановский диализ [71]. Доннановский диализ проводится без затрат химических реагентов и не требует расходов электричества, поэтому его экологическая целесообразность представляется рациональной для извлечения аминокислот из смешанных растворов с сахарами и минеральными электролитами. К тому же, диализ возможно проводить в мягких условиях при разделении и извлечении веществ крайне нестойких к влиянию внешних воздействий – температуры, давления, электрического потенциала [4, 28, 71].

В 1911 Ф. Доннан развил теорию мембранного равновесия, сыгравшую большую роль в понимании процессов, протекающих в живой клетке [11]. Метод диализа, использующий взаимодиффузию электролитов с общим коионом, был предложен Wallace R.M. в 1967 году и назван доннановским обменным диализом [86]. Если при диффузионном диализе движущей силой процесса является

градиент химических потенциалов компонентов и взаимодействия между ионами одного знака заряда несущественны, то при обменном диализе межоионное взаимодействие играет важную роль [71]. Обменный диализ – процесс разделения, который использует взаимодиффузию двух или большего числа противоионов через ионообменную мембрану [71]. При использовании электрически заряженных мембран этот тип диализа, по сути, является непрерывным ионообменным процессом. При этом ионы одного раствора непрерывно обмениваются на другие ионы того же знака в другом растворе, отделенном от первого ионообменной мембраной.

Одно из самых перспективных областей применения доннановского диализа является фиксированная доставка препаратов, введение удобрений и физиологически активных веществ в почву, равномерной подачи лекарств в организм и т.д. [87].

Впервые, используя трехсекционное устройство с гибкой мембраной, S. Rose и J.F. Nelson [88] изучили контролируемое извлечение лекарственных препаратов.

Graham T. [89, 90] предложил метод диализа (греч. *διαλυσις* - отделение, разрешение, окончание) очистки коллоидных растворов от солей используя полупроницаемую мембрану, с помощью которого получил оксиды Fe, Si, Al, Cr и кислоты (молибденовую, вольфрамную и оловянную) высокой степени чистоты.

Диализ с полупроницаемыми мембранами широко используется при анализе природных и биологических объектов для суммарного выделения низкомолекулярных соединений [91-93], для выделения ионов кадмия, никеля, хрома, меди, свинца и т.д. [94-97]. В работе [92] исследована очистка органических загрязнителей от липидной составляющей диализом с полупроницаемыми мембранами. Показано, что для анализа многочисленных органических загрязнителей различных концентраций и молекулярных форм применим метод диализа с использованием системы с рециркуляцией потока для получения извлечения 80%.

Авторами [96] исследовано разделение водного раствора $\text{HCl}+\text{NiCl}_2$ с помощью двухсекционного диализатора с анионообменной мембраной Neosepta-AFN. В качестве количественной оценки диализа использован коэффициент проницаемости для ионов Cl^- , найденный путем численного интегрирования уравнений, описывающих временную зависимость от суммарной концентрации ионов Cl^- в пермеате. Анализ результатов показал удовлетворительный коэффициент проницаемости для исследуемого процесса. Исследование переноса ионов лития при различных концентрациях исследуемых растворов используя диализ с мембранами различного порового состава авторы рассматривали, как основу для очистки сточных вод содержащих ионы металла [97].

В работе [98] рассмотрена возможность создания микродиализных устройств с различными мембранами (на основе купрофана, поликарбоната-полиэфира, полиакрилонитрила) для анализа биопроб в широком диапазоне молекулярных масс определяемых веществ от 94 (фенол) до 1355 (витамин B_{12}). Рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии, изменяющиеся в зависимости от типа мембраны, для каждой пары анализируемое вещество – мембрана. Показано, что для витамина B_{12} полиакрилонитриловая и купрофановая мембраны дают относительное значение извлечения больше 20%, а мембрана на основе Поликарбоната-полиэфира всего 1%. Для определения O-содержащих оксидантов [99] и извлечения мочевой кислоты предложены микродиализные устройства [100].

В работе [101] диализом с использованием целлофановых мембран достигнута достаточно высокая (более 60%) степень деминерализации щелочных почвенных экстрактов. Показано, что в процессе диализа происходит конверсия пиррофосфат-ионов в гидропиррофосфат-ионы.

Подробный анализ по проницаемости и разделению уксусной, пропионовой и молочной кислот из соответствующих солей натрия свидетельствует о возможности использования доннановского диализа с ионообменными Neosepta AFN-7 и Selemion DSV мембранами [102]. Достаточно высокие коэффициенты

разделения для мембран Neosepta AFN-7 ($S_F=20-37$) и Selemion DSV ($S_F>20$) позволяют эффективно выделять карбоновые кислоты из их солей.

Важное исследование было сделано авторами [103] по изучению проницаемости семи изомеров аминокислот, а именно фенилаланина, триптофана, фенилглицина, тирозина, метионина, треонина и серина с применением доннановского диализа с использованием энантиоселективной мембраны, полученной из продуктов конденсации L-триптофан-глутаральдегида, встроенных в полисульфовую полимерную матрицу. Найдена возможность для достижения эффективного разделения D- и L-изомеров аминокислот с достаточно высокой избирательностью энантиоселективной мембраны по отношению к D-изомерам.

В серии работ [12, 104, 105] рассмотрены принципы селективного разделения электролита и неэлектролита доннановским диффузионным диализом с ионообменными мембранами, которые основаны на явлении доннановского исключения электролита, за счет которого электролит в из разбавленных растворов через мембрану не переносится.

Доннановский обменный диализ применяется для целей выделения никеля из стоков гальванических производств [106], меди из смесей с кобальтом и кальцием [107], с золотом и серебром [108], умягчения воды (удаление солей кальция и магния) [109], концентрирования урана из разбавленных стоков технологических процессов [110], удаления нитратов, сульфатов и бикарбонатов из водных растворов [111], разделения смесей двух аминокислот [112, 113]. Наиболее часто обменный диализ применяют для удаления или выделения ионов металлов путем их обмена на ион водорода [114-117].

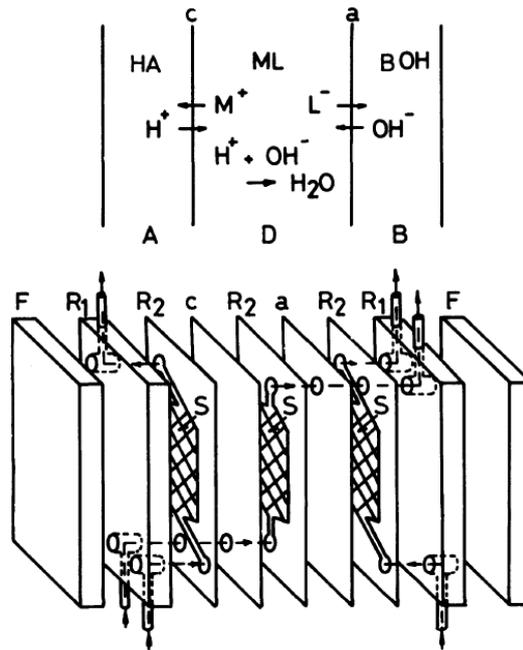
В работе [117] экспериментально исследовано извлечение, разделение и концентрирование металлов из гальванических растворов и шлама обменным диализом и пертракцией в мультимембранной гибридной системе с использованием полимерных и жидких мембран. Селективное извлечение цинка, после предварительного удаления кальция из каналов, в присутствии других металлов (меди, калия, натрия и т.д.) было достигнуто в мультимембранной

гибридной системе, содержащей ди-(2-этилгексил) фосфорную кислоту. Использование мультимембранной гибридной системы позволяет увеличить поток цинка в 2 раза. Согласно свойствам ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты, такие металлы, как Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ не переносятся в принимающий раствор.

Влияние явления осмоса на эффективность обменного диализа изучено в работе [116] при извлечении металлов путем их обмена на ион водорода. Авторы предлагают улучшить метод путем сочетания ионообменных мембран с катионообменным текстилем. Гидрофильные свойства текстиля позволяют снизить поток воды и увеличить перенос слабо гидратированных ионов. В случае меди и серебра наблюдалось увеличение селективности и фактора разделения металлов.

На эффективность Доннановского диализа оказывают значение различные факторы: концентрация [112, 118, 119] и температура [111] исходного раствора, заряд ионов металла [115, 117, 120, 121], концентрация кислоты или щелочи в принимающем растворе [113, 116, 121], природа и ионообменная способность мембран [118, 121].

Нейтрализационный диализ – мембранный процесс деионизации растворов, основанный на принципе обменного диализа, использующий одновременно катионообменную и анионообменную мембраны [122-124]. Процесс мембранного обессоливания, впервые описанный в работе М. Igawa и др. в 1986 году, состоит в том, что ионы минеральной соли из исходного раствора, который циркулирует между катионо- и анионообменной мембранами, селективно обмениваются на эквивалентное количество H^+ и OH^- ионов, поставляемые через соответствующие мембраны из принимающих растворов кислоты и щелочи, которые циркулируют, соответственно, с другой стороны катионо- и анионообменной мембран (рис. 1.6). Процесс, сопровождающийся реакцией нейтрализации, назвали нейтрализационным диализом (ND), движущей силой которого является градиент химического потенциала.



с – катионообменная мембрана; а – анионообменная мембрана; А, В – принимающие секции растворов кислоты (НА) и щелочи (ВОН); D – исходная секция с раствором минеральной соли (ML); R₁ и R₂ – силиконовые резиновые листы; F – акриловая полимерная рамка; S – прокладка.

Рис. 1.6. Схематическое изображение ионного переноса и нейтрализационной диализной ячейки [123].

Нейтрализационный диализ – энергосберегающий метод обессоливания, который не требует больших инвестиционных затрат, кроме покупки химических реагентов (растворов кислот и щелочей), высококвалифицированных специалистов и является простым в техническом использовании в изолированных местах. Данный метод возможен для практического использования при обессоливании растворов [125], содержащих такие органические вещества как моно-, олиго- и полисахариды [126], аминокислоты [126, 127] и полиэлектролиты, включая белки сыворотки. Нейтрализационный диализ является эффективным для разделения слабых кислот и оснований [128], альдегидов и неэлектролитов [129], промышленного опреснения воды [126, 130], выделения и извлечения карбоновых кислот [119].

В работах [130] для оценки свойств опреснения при нейтрализационном диализе предложено простое отношение C/J , где C – концентрация исходного раствора, (моль/дм³); J – поток (моль/см²·мин). Отношение основано на концепции скорости ионообменной реакции на поверхности мембраны и связано с коэффициентом проницаемости в пограничном слое на мембранной поверхности P_a (см/мин), как $C/J=1/(k_1 \cdot C_{ex})+1/P_a$, где k_1 – константа скорости ионообменной реакции (см⁴/моль·мин), C_{ex} – ионообменная емкость мембраны (моль/см³). Установлено, что эффективность опреснения увеличивается с уменьшением толщины секции обессоливания и уменьшением линейной скорости, которая может быть оценена также с помощью отношения C/J .

Исследованы системы нейтрализационного диализа, содержащие 0,1-0,5 М NaCl и различные высокомолекулярные синтетические или природные вещества [126]. Эксперименты по опреснению выполняли в трехсекционном спиральном модуле, оснащенный ионообменными гетерогенными Ralex или гомогенными Neosepta мембранами. Практически полное опреснение происходило за счет реакции нейтрализации в секции обессоливания. Время опреснения зависело только от проницаемости мембраны и от исходной концентрации соли в растворе (рис.1.7).

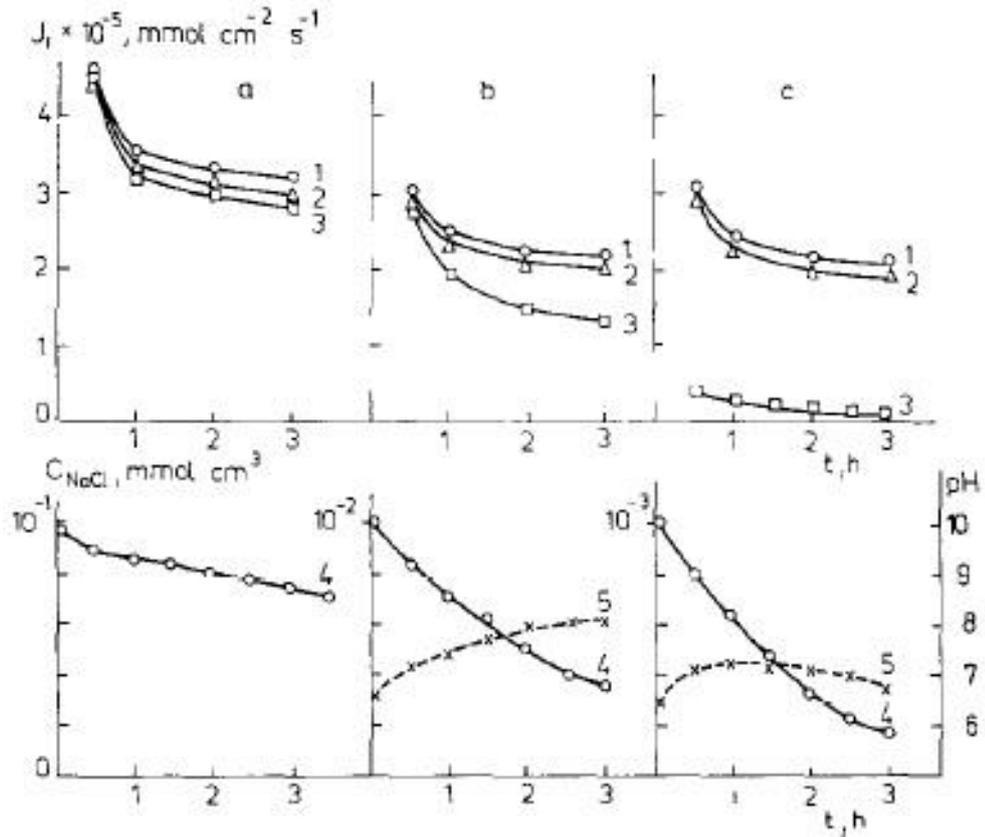


Рис. 1.7. Скорость переноса H^+ (1), OH^- (2), Cl^- (3) ионов при нейтрализационном диализе в зависимости от исходной концентрации NaCl в деминерализуемом растворе, ммоль/ см^3 : (а) 10^{-1} , (б) 10^{-2} , (с) 10^{-3} , и изменение концентрации NaCl (4) и pH (5) [126].

Важной особенностью, препятствующей применимости этого метода, является резкое изменение pH раствора в секции обессоливания. Это явление, предсказанное теоретически, в основном вызвано разницей в взаимодиффузии H^+/Na^+ и OH^-/Cl^- ионов. Независимо от типа мембраны и деминерализуемого раствора, значение pH в начале нейтрализационного диализа смещалось в кислую область. В ходе процесса значение pH увеличивалось и нейтрализационный диализ проходил преимущественно при $\text{pH} < 7$. На основе теоретического прогнозирования предложен экспериментальный метод, заключающийся в регулировании концентрации кислоты, позволяющий поддерживать постоянное значение pH в секции обессоливания. Применимость этого подхода было продемонстрировано нейтрализационным диализом белковых растворов.

Многочисленное практическое использование [131-133] и теоретическое описание [134] нейтрализационного диализа указали на значительное колебание рН обессоленного раствора в процессе деионизации из-за различия в потоках H^+ и OH^- ионов, что является результатом транспортных особенностей катионо- и анионообменной мембран. Поддержание определенного рН обессоленного раствора является важной задачей при исследовании растворов ферментов и белков. Авторы работ по кинетики нейтрализационного диализа [135, 136] разработали модель, позволяющую вычислить скорость ионного обмена (потоки ионов) через каждую из мембран, а также подобрали оптимальные условия производительности процесса.

Теоретическая модель кинетики опреснения поверхностных вод непрерывным нейтрализационным диализом с использованием идеально селективных ионообменных мембран описана авторами работ [135, 136] на основе уравнений Нернста-Планка, которые относятся к подвижным ионам всех имеющихся сортов:

$$J_i^j = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \quad i=1, 2, 3, 4 \quad j=C, A \quad (1.22)$$

где J_i - диффузионный поток; D_i - коэффициент диффузии в мембране; C_i - концентрация раствора; z_i - величина заряда i -го иона; φ - электрический потенциал; индексы $i=1, 2, 3, 4$ относятся к ионам H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- , соответственно; индекс $j=C, A$ относится к катионо- и анионообменной мембране.

Система таких уравнений должна быть решена при соответствующих граничных условиях. Рассматривалась система, в которой пренебрегают присутствием в ионите коионов, концентрация и поток которых по сравнению с концентрацией и потоком противоиона ничтожны, а также принимают постоянными концентрацию фиксированных ионов (Q_0) и индивидуальные коэффициенты диффузии. Дополнительными условиями были следующие:

$$\begin{aligned} J_1^C &= J_3^C = J^C \\ J_2^A &= J_4^A = J^A \end{aligned} \quad (1.23)$$

$$J_4^C = J_3^A = 0$$

$$C_1 + C_3 = C_2 + C_4 \quad (1.24)$$

$$C_1 C_2 = K_w = 10^{-14} \quad (1.25)$$

$$\bar{C}_1 + \bar{C}_3 = \bar{Q}_0^C$$

$$\bar{C}_2 + \bar{C}_4 = \bar{Q}_0^A \quad (1.26)$$

На границе мембрана/раствор равновесие описывали уравнением Никольского:

$$\frac{\bar{C}_1}{\bar{C}_3} = K_{13} \frac{C_1^C}{C_3^C}$$

$$\frac{\bar{C}_2}{\bar{C}_4} = K_{24} \frac{C_2^A}{C_4^A} \quad (1.27)$$

где K_{13} и K_{24} – равновесные коэффициенты обмена H^+/Na^+ и OH^-/Cl^- в катионообменной и анионообменной мембране.

После сочетания уравнений (1.22) - (1.27) получали выражение для потока взаимодиффузии через катионо- и анионообменную мембрану:

$$J^C = \frac{\bar{D}_1 \bar{D}_3 \bar{Q}_0^C}{d^C (\bar{D}_1 - \bar{D}_3)} \ln \frac{(\bar{D}_1 K_{13} C_{1A}^C + \bar{D}_3 C_{3A}^C)(K_{13} C_{1D}^C + C_{3D}^C)}{(\bar{D}_1 K_{13} C_{1D}^C + \bar{D}_3 C_{3D}^C)(K_{13} C_{1A}^C + C_{3A}^C)} \quad (1.28)$$

$$J^A = \frac{\bar{D}_2 \bar{D}_4 \bar{Q}_0^A}{d^A (\bar{D}_2 - \bar{D}_4)} \ln \frac{(\bar{D}_2 K_{24} C_{2B}^A + \bar{D}_4 C_{4B}^A)(K_{24} C_{2D}^A + C_{4D}^A)}{(\bar{D}_2 K_{24} C_{2D}^A + \bar{D}_4 C_{4D}^A)(K_{24} C_{2B}^A + C_{4B}^A)} \quad (1.29)$$

где индексы А, В и D относятся к секциям с растворами кислоты, щелочи и обессоленного раствора в трехсекционной нейтрализационной ячейке.

Подобные уравнения для потока взаимодиффузии ионов в случае внутридиффузионного и внешнедиффузионного типа кинетики были выведены в книге Helfferich's [12] и статьях Sato [137].

В случае внутридиффузионного типа кинетики различие между концентрациями ионов на поверхности и в объеме мембраны ничтожны. В связи с этим уравнения (1.28) и (1.29) упрощали:

$$J^C = \frac{\bar{D}_1 \bar{D}_3 \bar{Q}_0^C}{d^C (\bar{D}_1 - \bar{D}_3)} \ln \frac{\bar{D}_1 (K_{13} C_{1D} + C_{3D})}{D_3 [(D_1 / D_3) K_{13} C_{1D} + C_{3D}]} \quad (1.30)$$

$$J^A = \frac{\bar{D}_2 \bar{D}_4 \bar{Q}_0^A}{d^A (\bar{D}_2 - \bar{D}_4)} \ln \frac{\bar{D}_2 (K_{24} C_{2D} + C_{4D})}{D_4 [(D_2 / D_4) K_{24} C_{2D} + C_{4D}]} \quad (1.31)$$

В начале опреснения, когда C_{1D} и C_{2D} ничтожны по сравнению с C_{3D} и C_{4D} диффузионные потоки через катионообменную J^C и анионообменную J^A мембраны максимальны. При условии, что C_{1D} и C_{2D} стремятся к нулю диффузионные потоки в уравнениях (1.30) и (1.31) зависят только от подвижности противоионов в мембране, её обменной ёмкости и толщины:

$$J_{\max}^C = \frac{\bar{D}_1 \bar{D}_3 \bar{Q}_0^C}{d^C (\bar{D}_1 - \bar{D}_3)} \ln \frac{\bar{D}_1}{\bar{D}_3} \quad (1.32)$$

$$J_{\max}^A = \frac{\bar{D}_2 \bar{D}_4 \bar{Q}_0^A}{d^A (\bar{D}_2 - \bar{D}_4)} \ln \frac{\bar{D}_2}{\bar{D}_4} \quad (1.33)$$

В случае, когда только H^+ присутствуют с одной стороны мембраны и только Na^+ с другой её стороны поток взаимодиффузии через катионообменную мембрану может быть записан в виде:

$$J_{\max}^C = \frac{\bar{D}_{13} \bar{Q}_0^C}{d^C} \quad (1.34)$$

где \bar{D}_{13} - коэффициент взаимодиффузии ионов H^+/Na^+ через катионообменную мембрану. Сравнивая выражение (1.31) с уравнением (1.33) получили зависимость коэффициентов взаимодиффузии для катионообменной и анионообменной мембран:

$$\bar{D}_{13} = \frac{\bar{D}_1 \bar{D}_3}{(\bar{D}_1 - \bar{D}_3)} \ln \frac{\bar{D}_1}{\bar{D}_3} \quad (1.35)$$

$$\bar{D}_{24} = \frac{\bar{D}_2 \bar{D}_4}{(\bar{D}_2 - \bar{D}_4)} \ln \frac{\bar{D}_2}{\bar{D}_4} \quad (1.36)$$

Коэффициент диффузии индивидуального иона в выражениях (1.35) и (1.36) может быть вычислен, используя уравнение Нернста-Эйнштейна:

$$\bar{D}_i = \frac{\bar{k}RT}{Q_0 F^2} \quad (1.37)$$

где \bar{k} – удельная электропроводность мембраны.

В случае внешнедиффузионного типа кинетики уравнение Нернста-Планка может быть решено, учитывая толщину диффузионного пограничного слоя мембраны, отсутствие конвекции и нулевого потока коионов.

$$J_{DBL}^C = \frac{D_1 D_3 C^0}{2\delta(D_1 - D_3)} \ln \frac{D_1}{D_3} \quad (1.38)$$

$$J_{DBL}^A = \frac{D_2 D_4 C^0}{2\delta(D_2 - D_4)} \ln \frac{D_2}{D_4} \quad (1.39)$$

Уравнения (1.38) и (1.39) аналогичны уравнениям (1.32) и (1.33) при условии, концентрации кислоты, щелочи и обессоленного раствора (NaCl) в отсеках А, В и D одинаковы (равны C_0), а ионы Na^+ и Cl^- не присутствуют в секциях А и В. Следует отметить, что максимальные потоки в уравнениях (1.32) и (1.33) не зависят от концентрации раствора, что не похоже на ситуацию электродиализа, при котором предельный поток пропорционален концентрации раствора (уравнение Пирса). Действительно, при электродиализе перенос противоионов не контролируется мембраной, так как электромиграционный транспорт в мембране приблизительно пропорционален электрическому полю.

В работе М. Cherif и соавтр. [135] при реализации внутридиффузионного типа кинетики рассчитанные и экспериментальные максимальные потоки в начале процесса обессоливания близки ($J_{\max}^C \approx 7,8 \cdot 10^{-4}$ и $J_{\max}^A \approx 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/м²·с). Однако, в течение следующих минут опреснения раствора, концентрация соли уменьшается и постепенно реализуется внешнедиффузионный тип кинетики, даже если толщина диффузионного пограничного слоя мала ($\delta \approx 80$ мкм) (рис. 1.8). Таким образом, изменение механизма кинетики процесса сопровождается быстрым уменьшением скорости ионного обмена, выраженной в уменьшении диффузионных потоков через соответствующие мембраны и принимающих значения значительно меньшее, чем J_{\max} .

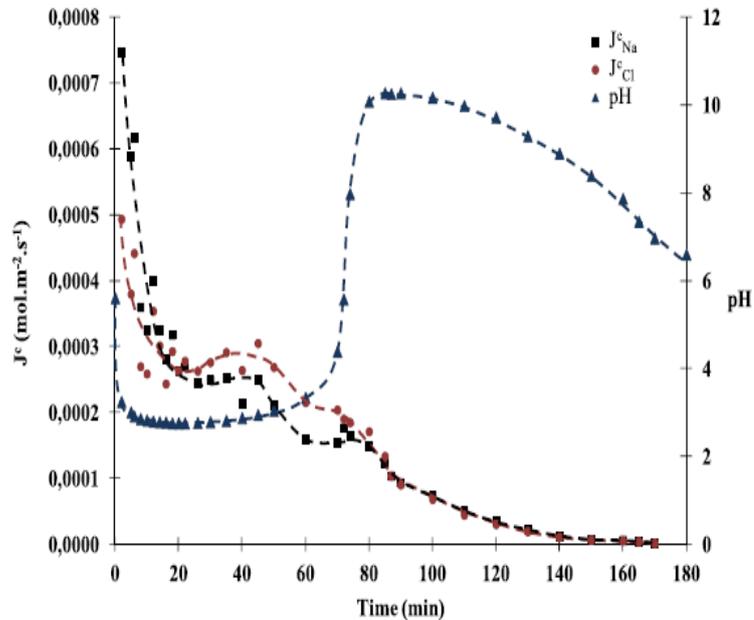


Рис. 1.8. Кинетические зависимости потоков ионов Na^+ через СЕМ, Cl^- - ионов через АЕМ и рН обессоленного раствора в ретентате [135].

Выбор оптимальных условий производительности нейтрализационного процесса [135] показал, скорость ионного обмена сильно зависит от рН обессоленного раствора: низкие и высокие значения рН уменьшают скорость ионного обмена через катионо- и аниообменную мембраны, соответственно, что вызывает колебания рН обессоленного раствора. Установлено, что использование высоких концентраций кислот и щелочей ($C_0(\text{NaOH})=C_0(\text{HCl})=0,1\text{M}$) в принимающих секциях, а также сохранение значения рН обессоленного раствора близкое к нейтральному ускоряют кинетику ионного обмена. Принимая во внимание сильную зависимость скорости ионного обмена от скорости подачи растворов, авторы рекомендуют использовать тонкие и эффективные спейсеры (распорки) для достижения больших скоростей в каждой секции ячейки.

Таким образом, к приоритетным задачам современности относится разработка и анализ новых методов разделения и селективного выделения биологически активных веществ. Диализ проводимый без затрат химических реагентов и не требующий расходов электричества представляется экологически целесообразным для выделения аминокислот после микробиологического синтеза

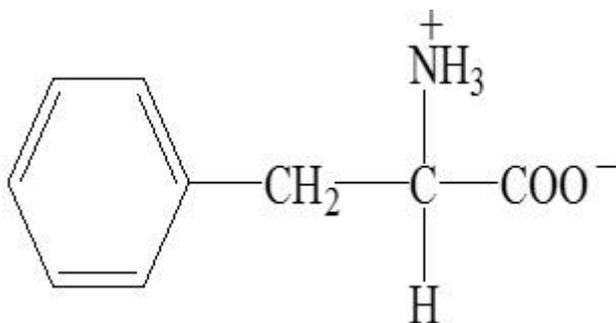
из смеси с сахарами и минеральными компонентами. Однако, препятствием на пути его внедрения являются низкие скорость и селективность диффузионного переноса веществ через мембраны. Возникает необходимость направленного подбора мембран с заданными свойствами и поиска дополнительных эффектов, которые позволили бы увеличить эффективность и селективность процесса.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Алкилароматическая аминокислота, её свойства

Алкилароматическая аминокислота – фенилаланин (α -амино- β -фенилпропионовая кислота) является незаменимой, не синтезируется клетками животных и человека, поступает в организм в составе белков пищи. L-фенилаланин относится к протеиногенной аминокислоте, входящей в состав белков всех известных живых организмов.

По своему химическому строению, биологически важные (незаменимые) α -аминокислоты представляют собой амфотерные соединения, содержащие одновременно амино- (NH_2) и карбоксильную (COOH) группы у α -углеродного атома. В общем виде структурная формула аминокислоты имеет вид:



В настоящей работе в качестве объекта исследования использована аминокислота L-ряда, так как для сельскохозяйственного и медицинского применения преимущественно пригодны L-формы аминокислот [138-140].

Наличие основной и кислотной ионогенных групп в составе молекулы аминокислот позволяет рассматривать их с точки зрения электролитических свойств, как амфотерные соединения – амфолиты, образующие соли, как с основаниями, так и с кислотами [140]. В сильнокислых средах обычные амфолиты существуют в виде катионов (2.1), в сильнощелочных – в виде анионов (2.2), а в промежуточной области pH не диссоциируют:



Аминокислоты, которые диссоциируют с одновременным отщеплением ионов водорода и гидроксила, находятся в виде биполярных ионов. Биполярный

ион аминокислоты можно рассматривать как молекулу, в которой карбоксильная группа имеет большое сродство к электрону, а аминная группа – к протону. Существует такое значение рН – так называемая изоэлектрическая точка рI, - при котором аминокислота существует в максимальном количестве в виде биполярных, нейтральных молекул. В кислых средах (рН < рI) молекулы аминокислот существуют в виде катионов. Нейтральные аминокислоты в растворе находятся в виде биполярных ионов в более широкой области рН (рН=4 ÷ 8) [68]. Важным свойством растворов аминокислот является проявление ими буферного действия: минимального вблизи изоэлектрической точки, максимального вблизи рК каждой функциональной группы. Соотношение ионных форм фенилаланина в водных растворах в зависимости от рН приведено на рис. 2.1.

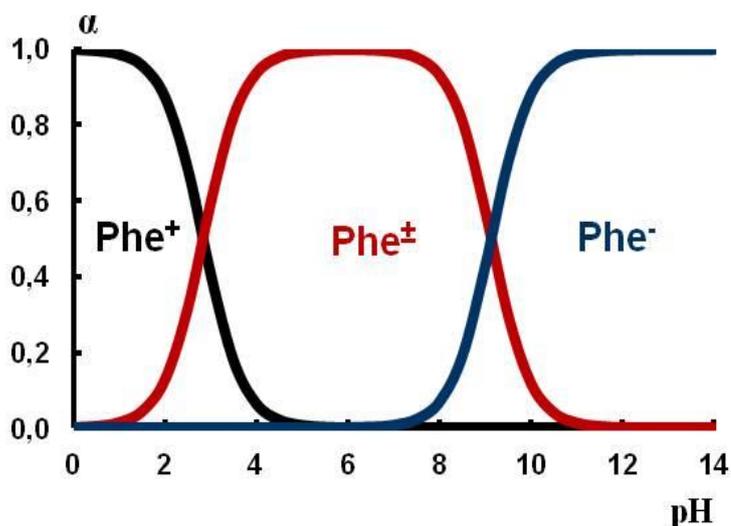


Рис. 2.1. Соотношение ионных форм фенилаланина в водных растворах [141].

Согласно теории кислот и оснований (по Бренстеду), так как кислоты и основания могут быть количественно охарактеризованы их сродством к протону, то это сродство должно быть выражено в единой шкале, в шкале единых констант кислотной диссоциации. Диссоциацию аминокислот характеризуют двумя константами диссоциации K_1 и K_2 . Первая из них характеризует диссоциацию кислотной группы (2.3), а вторая – основной группы (2.4).

$$K_1 = \frac{[A^\pm] [H^+]}{[AH^+]}, \quad (2.3)$$

$$K_2 = \frac{[A^-] [H^+]}{[AH^\pm]}, \quad (2.4)$$

где A^+ , A^- , A^\pm – соответственно катион, анион и биполярный ион аминокислоты. α -COOH группы аминокислот обладают большей кислотностью, чем карбоксильные группы соответствующих карбоновых кислот, что связано наличием положительного заряда NH_3 – группы, который оттягивает электроны от α -COOH группы и усиливает ее диссоциацию. α -аминокислоты моноаминокарбоновых кислот обладают более слабыми основными свойствами, чем аминогруппы соответствующих алифатических аминов [142].

Соотношение различных форм аминокислот при определенном значении pH можно определить с помощью уравнения Хендерсона-Хассельбалха, зная рК активных групп и аналитическую концентрацию раствора [153]:

$$pH = pK + \lg [\text{акцептор протонов} / \text{донор протонов}] \quad (2.5)$$

В таблице 2.1 приведены некоторые характеристики исследуемой аминокислоты.

Таблица 2.1. Свойства фенилаланина

Молярная масса M, г/моль		165,19
Растворимость при 298 К, г/100мл (H ₂ O)		2,96
моль/дм ³	[143]	0,179
pK ₁ (COOH)	[143, 68]	2,59
pK ₂ (NH ₃)	[143, 68]	9,24
pI	[143]	5,91
Длина радикала, нм	[144]	0,69
Объем радикала, нм ³	[144]	0,1366
Коэффициент диффузии в растворе D · 10 ⁻¹⁰ , м ² /с	[54]	7,67

Выбранный диапазон концентраций модельных растворов фенилаланина, приготовленных из реактивов классификации «ч.д.а.», составлял 0,0010-0,1500 моль/дм³.

2.2. Ионообменные мембраны, их свойства

Ионообменниками называются природные или синтетические, неорганические или органические полиэлектролиты, содержащие специальные ионогенные группы, способные к реакциям обмена ионов с ионами раствора [145]. Синтетические иониты производят в форме гранул (смолы), волокон, стержней (грануляты) и в форме листов или плёнок (мембраны). Ионообменная мембрана – плотная полимерная пленка, способная в набухшем состоянии проводить электрический ток за счет ионов одного знака заряда [145].

Объектами исследования выбраны гетерогенные ионообменные мембраны, выпускаемые в промышленном масштабе ООО ОХК «Щекиноазот»: катионообменная мембрана МК-40 и анионообменная мембрана МА-40. Катионообменная мембрана МК-40 изготовлена на основе сильнокислотного сульфокатионообменника КУ-2, синтезированного из стирола и дивинилбензола (8%) с последующим сульфированием полученного трёхмерного полистирола. На рис. 2.2 показана структура элементарного звена ионообменника:

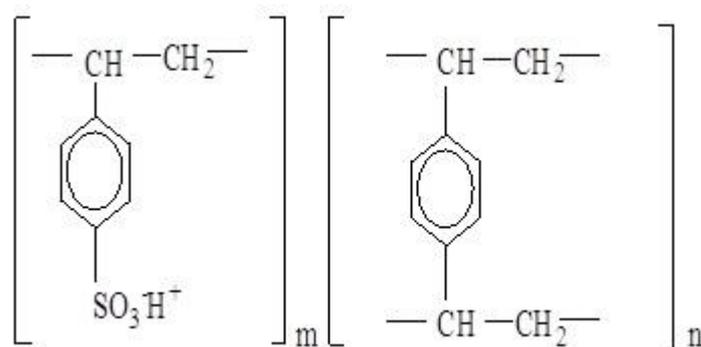


Рис. 2.2. Составное повторяющееся звено сульфокатионообменника КУ-2.

Исследуемая мембрана изготовлена из композиции, содержащей катионообменник КУ-2 (65%) со средним размером частиц < 50 мкм, тонкодисперсного полиэтилена низкого давления с размером частиц 5 мкм и

антиоксидантов, вальцовкой с последующим прессованием полученных листов с армирующей тканью (капрон) при температуре 120-130°C и давлении 20 МПа [146, 147]. Поэтому, по способу изготовления мембрана МК-40 является гетерогенной. При выборе соотношения количеств материалов в мембране руководствуются тем, что при использовании меньшего содержания катионообменника размыкаются контакты его частиц и он становится менее прочным для эксплуатации.

Анионообменная мембрана МА-40 изготовлена на основе полифункционального смешанной основности анионита ЭДЭ-10П, который является продуктом поликонденсации полиэтиленполиамина с эпихлоргидрином и содержит в своем составе третичные и вторичные аминогруппы. В состав некоторых партий мембран МА-40 могут входить и высокоосновные группы четвертичного аммониевого основания в количестве, достигающем 20% [148]. Структура мембраны МА-40 представлена на рис. 2.3.

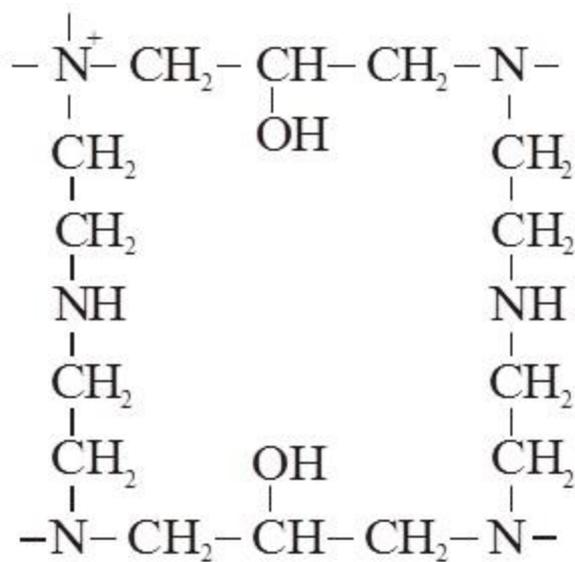
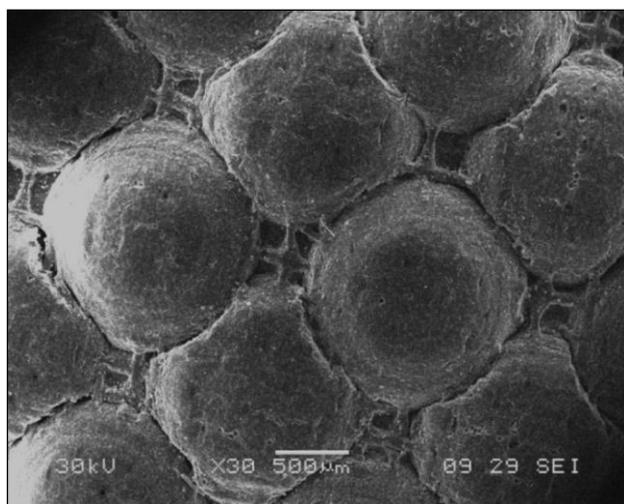


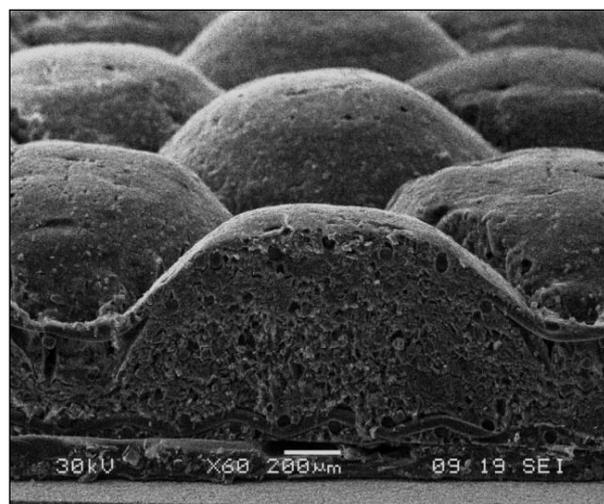
Рис. 2.3. Составное повторяющееся звено анионообменной мембраны МА-40.

В работе использовались экспериментальные образцы мембран МК-40 и МА-40 с геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью (рис. 2.4). В.И. Заболоцким и др. разработана и защищена патентом РФ [149] технология профилирования ионообменных мембран. Разработка способа получения профилированных мембран актуальна для интенсификации

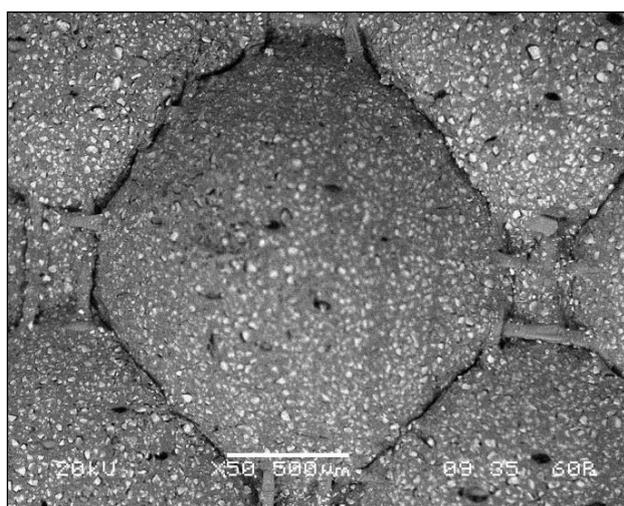
мембранных процессов в результате увеличения массопереноса за счет вихревых потоков на неоднородной поверхности мембран без значительного ухудшения физико-химических и транспортных характеристик. Катионообменная мембрана МК-40пр и анионообменная мембрана МА-40пр были получены профилированием в воздушно-сухом и набухшем состоянии. Образцы профилированных мембран изготавливались методом горячего прессования на прессе марки П-474А с подогреваемой пресс-формой. Температура прессования варьировалась от 20 до 140°C, давление прессования составляло 10-13 МПа, время выдержки под давлением от 10 с до 10 мин. Температура прессования контролировалась прибором Mastech MY-62 с термопарой с точностью $\pm 1\%$. Матрицы (пресс-формы) для прессования мембран имели размеры 4×12 см и 20×20 см. Полученный профиль мембраны представлял собой совокупность полусфер радиусом 0,5 мм, расположенных друг от друга на расстоянии 1,5 мм в шахматном порядке [150]. Прессование мембран в набухшем состоянии проводили тем же способом, как и воздушно-сухих образцов [151].



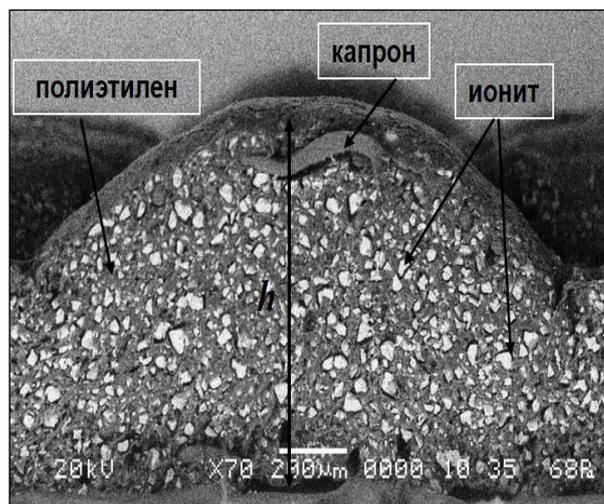
а



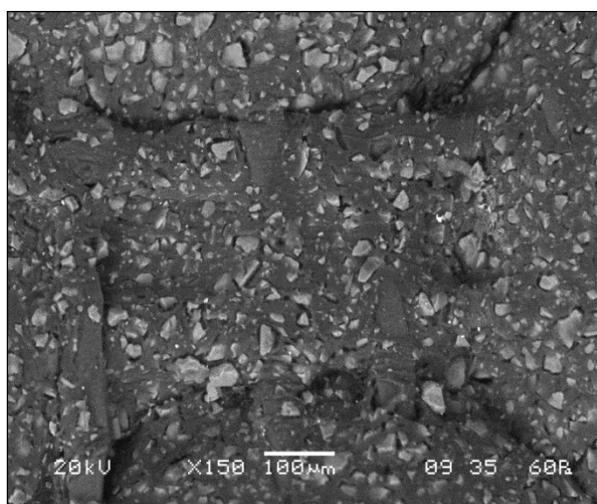
б



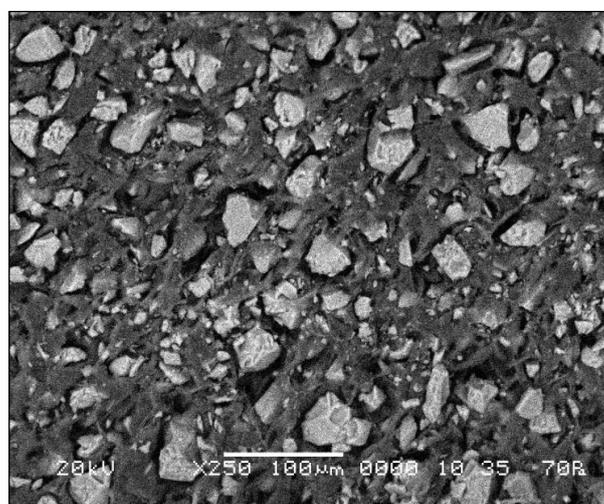
В



Г



Д



Е

Рис. 2.4. Микрофотографии поверхности (а, в, д) и сечения (б, г, е) кондиционированного образца профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в сухом (а-б) и набухшем (в-е) состоянии.

В работе [152] показано, что профилирование мембран методом горячего прессования с получением заданного геометрического рельефа поверхности не сопровождается ухудшением физико-химических, транспортных и структурных характеристик мембран.

Перед использованием ионообменные мембраны химически кондиционировали [152, 153] и переводили в требуемую ионную форму: H^+ -форма для катионообменных мембран, OH^- -форма – анионообменных.

2.3. Методы изучения физико-химических характеристик ионообменных мембран

2.3.1. Определение обменной емкости мембран

Обменную емкость относят к важнейшим физико-химическим характеристикам ионита. Она отражает количественную меру способности ионита поглощать противоионы. Полная обменная емкость (ПОЕ) определяется суммой всех активных центров, входящих в мембрану и вступающих в реакцию ионного обмена. Величина ПОЕ является постоянной для данного типа мембран.

Статическим методом определяли полную обменную емкость мембран [152, с. 68]. Образцы набухшей мембраны в стандартной форме массой около 2,0 г, взвешенной с точностью до 0,0002г., мелко нарезали на кусочки и помещали в конические колбы. Вносили пипеткой по 100,00 мл 0,1000 М раствора гидроксида натрия (для сильно- и слабокислотных катионообменных мембран) или соляной кислоты (для сильно- и слабоосновных анионообменных мембран) и выдерживали 24 часа, периодически встряхивая. Затем отбирали аликвоту раствора над мембраной (25,00 мл) и методом кислотно-основного титрования в присутствии смешанного индикатора (3-5 капель) определяли концентрацию гидроксида натрия или соляной кислоты в зависимости от типа исследуемой мембраны. Используемые растворы готовились из фиксаналов.

Расчет полной обменной емкости Q , ммоль/г_{набух} мембраны осуществляли по уравнению:

$$Q_0 = \frac{\Delta C \cdot V}{m}, \quad (2.6)$$

где ΔC – разность концентраций раствора соляной кислоты или гидроксида натрия до и после контакта с мембраной, которая находится из результатов титрования; V – объем раствора соляной кислоты или гидроксида натрия, в который поместили образец мембраны, см³; m – масса набухшего образца мембраны, г.

Расчет полной обменной емкости ионообменных мембран в ммоль/г_{сух} ($Q_{\text{сух}}$) проводили с учетом влагосодержания мембран W :

$$Q_0 = \frac{\Delta C \cdot V}{m(1 - W)}, \quad (2.7)$$

где V_1 – объем исходного раствора соляной кислоты (гидроксида натрия), помещенного в колбу, см³; V_2 – объем раствора соляной кислоты (гидроксида натрия), израсходованного на титрование, см³; C – концентрация титранта, мг·эquiv/см³; m – масса набухшего образца мембраны, г; W – массовая доля воды в мембране, %.

2.3.2. Определение массовой доли воды в ионообменных материалах

Методом воздушно-тепловой сушки определялось влагосодержание мембран [152, с. 55]. Вынутые из раствора образцы мембран быстро осушали с помощью фильтровальной бумаги и определяли массу с точностью до 0,0002 г. Далее образцы мембраны помещали в эксикатор и высушивали до постоянной массы при комнатной температуре. Затем образцы помещали в сухой предварительно взвешенный бюкс и сушили 6 часов при температуре 100±5°C (катионообменные) и 80±5°C (анионообменные) до постоянной массы. Массовую долю воды в мембране вычисляли по формуле:

$$W = \frac{m - m_1}{m_2} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

где m – масса мембраны с бюксом до высушивания, г; m_1 – масса мембраны с бюксом после высушивания, г; m_2 – масса навески набухшей мембраны, г.

2.3.3. Измерение плотности и толщины ионообменных мембран

Пикнометрическим методом была определена плотность набухших мембран [152, с. 65]. В сухой взвешенный и прокалброванный пикнометр вводили 0,5-1,0 г мелко нарезанной набухшей мембраны, взвешивали на аналитических весах, заливали наполовину пикнометрической жидкостью (деионизированной водой) и вакуумировали в эксикаторе, защищенном от влаги воздуха, до прекращения выделения пузырьков газа. Затем содержимое пикнометра заливали почти до метки той же жидкостью, помещали на 30 минут в термостат при температуре

20±0,1°C, с помощью капилляра доводили уровень жидкости до точного совпадения с меткой, вытирают наружные стенки сосуда досуха и снова взвешивали его на аналитических весах. Независимыми измерениями осуществляют калибровку пикнометра по той же жидкости. Плотность набухшей мембраны ρ рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_w}{m + m_1 - m_2} \quad (2.9)$$

где m – масса мембраны, г; m_1 – масса пикнометра, заполненного пикнометрической жидкостью (плотность жидкости ρ_w , г/см³), г; m_2 – масса пикнометра с жидкостью и мембраной, г.

Толщину набухших мембран с гладкой и профилированной поверхностью измеряли микрометром [151, 152 с. 57]. Образцы мембраны помещали в банку с притертой пробкой и заливали 100 см³ раствора электролита: 0,6 М раствором хлорида натрия для сильноосновных или сильнокислотных мембран; 0,01 М раствором соляной кислоты или гидроксида натрия для слабоосновных или слабокислотных мембран, соответственно. Образцы оставляли набухать при 25±2°C в растворе электролита на 6 часов, перемешивая каждый час. После образцы мембран вынимали из электролита и немедленно (10-15 секунд) фильтровальной бумагой удаляли избыток раствора, затем быстро (40-45 секунд) измеряли толщину образцов. Для мембраны с гладкой поверхностью измерения проводили в пяти точках по углам и в середине с погрешностью не более 0,02 мм. Высоту элементов профиля профилированной мембраны измеряли по всей длине образца (40×40 см) с интервалом в 15 мм. Для каждой мембраны были исследованы по три образца. За результат принимали среднее арифметическое пяти определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 5%.

Основные физико-химические характеристики исследуемых мембран представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Физико-химические характеристики исследуемых ионообменных мембран

Показатель	МК-40	МА-40	МК-40пр	МА-40пр
Марка ионита	КУ-2	ЭДЭ-10П	КУ-2	ЭДЭ-10П
Ионогенные группы	-SO ₃ H	≡N, =NH, - N+≡	-SO ₃ H	≡N, =NH, - N+≡
Инертное связующее	полиэтилен	полиэтилен	полиэтилен	полиэтилен
Армирующая ткань	капрон	капрон	капрон	капрон
Обменная ёмкость по 0,1 М NaOH(HCl) Q ₀ , ммоль/Г _{сухого} образца	2,31±0,1 2,60±0,3*	3,93±0,2 3,80±0,4*	2,50±0,1	4,27±0,2
Q ₀ , ммоль/Г _{набух.} образца	1,56±0,07	2,46±0,08	1,46±0,07	2,39±0,09
Влагосодержание W, %	32,9±2 40±5*	37,4±3 40±5*	41,6±1	44,1±2
Плотность ρ, г/мл	1,13 1,16*	1,09 1,09*	1,13	1,10
Толщина в набухшем состоянии, 10 ⁻⁶ м	540±10	510±20	650±10	590±20

Знаком (*) обозначены соответствующие стандартные величины [146].

2.4. Методы определения химического состава и структуры ионообменных мембран

2.4.1. Изучение микроструктуры мембран методом РЭМ

Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) – эффективный методом исследования и измерения локальных характеристик поверхности твердых тел [154]. Исследования проводили на микроскопе JSM-6380 LV (Япония) в двух режимах:

1) режим высокого давления с напылением золота на сухие образцы мембран. Для удаления влаги мембраны в течение 24–48 часов выдерживали в термостате при температуре 35°C и затем напыляли золотом при давлении 10⁻¹ мм рт.ст. и постоянном напряжении на установке FinCoat 1100, толщина покрытия (1–2)×10⁻⁷м. Морфология поверхности образца мембран исследовалась с использованием режима эмиссии вторичных электронов (SEI) при ускоряющем напряжении до 30 кВ.

2) режим переменного или низкого давления при изучении набухших образцов мембран без электропроводного покрытия. Изображение формировали в режиме обратнорассеянных электронов (энергия излучения достаточна, чтобы пренебречь поглощением в воздухе) при ускоряющем напряжении до 20 кВ и давлении 60-70 Па.

Известно [155, 156], что структура сухих мембран сильно отличается от их структуры в рабочем (набухшем) состоянии. Набухание мембран приводит к резкому увеличению объема пор, часто на 1–2 порядка. Преимущество низковакуумного режима работы растрового электронного микроскопа является возможность изучения образцов в набухшем состоянии.

Методика определения пористости и доли ионопроводящих участков мембран по данным РЭМ.

Для получения количественной информации о величине доли ионопроводящих участков и пористости образцов мембран был использован авторский программный комплекс, позволяющий анализировать морфологию поверхности [157-159]. Данные программы позволяют проводить количественный анализ микроструктуры объектов по серии разномасштабных РЭМ-изображений образца, охватывающих весь диапазон размеров встречающихся структурных элементов. Для оценки относительной доли пор или ионообменных участков на поверхности и в объеме мембраны использован метод выращивания областей. Выращивание областей – процедура, группирующая пиксели или подобласти в более крупные области по заранее заданным критериям. Вначале берется множество точек, играющих роль центров кристаллизации, а затем на них наращиваются области путем присоединения к каждому центру тех пикселей из числа соседей, которые по своим свойствам близки к центру кристаллизации (например, имеют яркость или цвет в определенном диапазоне) [160].

Долю ионообменного материала определяли как долю площади поверхности, занятой ионообменником $S=(\Sigma S_i/S)\cdot 100\%$, где ΣS_i – суммарная площадь поверхности ионообменников, S – площадь сканируемого участка. Под радиусом ионообменного участка r понимали эффективный радиус

моделируемого программой участка круглой формы по площади эквивалентного реальной площади ионообменника произвольной формы (рис. 2.5).

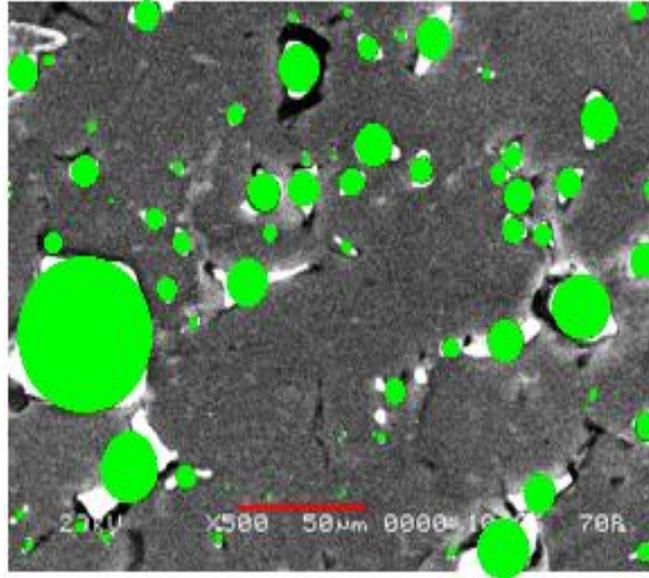


Рис. 2.5. РЭМ-изображение поверхности мембраны МК-40пр после обработки методом выращивания областей при увеличении 500.

Математической обработкой результатов нескольких участков на поверхности образца получено распределение доли ионообменных участков в зависимости от их радиуса. Под радиусом ионообменника понимали эффективный средневзвешенный радиус, учитывающий различную долю ионообменных участков с отличающимися размерами:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n r_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (2.10)$$

где r_i – значение i -го размера радиуса ионообменника, N_i – количество ионообменника одного размера, n – суммарное число дискретных значений r .

Подобным образом были рассчитаны величины средневзвешенных характеристик и доли макропор P на поверхности и в объеме мембран.

Для оценки погрешности определения анализировали 5-6 микрофотографий, полученные для различных участков поверхности мембраны.

Процедуру обработки каждой микрофотографии повторяли 4-6 раз. Статистическая обработка результатов показала, что относительное стандартное отклонение находилось в интервале 0,03-0,15.

2.4.2. Исследование химического состава мембран методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры весьма индивидуальны для каждого химического соединения и могут быть использованы для качественного анализа с целью идентификации чистых веществ и обнаружения отдельных атомных группировок [161].

Для оценки изменений в структуре ионообменника применялся метод ИК-Фурье спектроскопии. ИК-спектры мембран до и после контакта с аминокислотой записаны на приборе Vertex-70 с однолучевой схемой фирмы Bruker, с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) в интервале волновых чисел 4000 – 550 см⁻¹. Ошибка метода составляла 1-3%.

При оценке методом ИКС структуры мембраны с воздушно-сухого образца, не затрагивая армирующую ткань, снимали поверхностный слой и измельчали его в агатовой ступке до получения однородного порошка.

Анализ химического состава поверхности мембран проводилась как в сухом, так и набухшем состоянии. В первом случае для удаления влаги перед исследованием мембраны в течение 24-48 часов при температуре 35°C выдерживали в термостате. Во втором случае – с поверхности фильтровальной бумагой снимали пленку воды.

Используя данные литературы [162-165] осуществляли интерпретацию спектров.

Сопоставление спектров поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40 после контакта с растворами различных концентраций фенилаланина проводилось методом базисной линии [165]. Спектры представляли в координатах A_{ν}/A_{2912} от ν (см⁻¹), проводя нормировку на интенсивность полосы поглощения 2912 см⁻¹ – валентные колебания СН₂-групп. В качестве стандартных были выбраны полосы для мембраны в набухшем состоянии, присутствующие во всех спектрах: 1638 см⁻¹ (колебания ⁺NH₃ – групп, связанных с COO⁻ – группами);

1533 cm^{-1} и 1736 cm^{-1} (валентные колебания групп $-\text{C}=\text{O}$ в диссоциированной и недиссоциированной группе COOH); 3026 cm^{-1} и 1082 cm^{-1} (валентные и деформационные колебания бензольного кольца (π - π связь)).

2.4.3. Оценка микрорельефа поверхности мембран методом атомно-силовой микроскопии

Исследования микрорельефа поверхности мембран проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздушно-сухих образцах.

Результаты оценивали по представлению рельефа в виде топографической карты в виде двумерных и трёхмерных цифровых изображений поверхности [166]. На топографических картах проводили сечения, вдоль которых строился профиль поверхности. Анализ полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения АСМ Solver P47 Pro Nova RC1 и заключалась в анализе амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности в соответствии с международными стандартами ISO 4287/1 и ANSI B. 46.1: R_y – размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля), R_a – средняя арифметическая шероховатость, R_q – средняя квадратичная шероховатость, R_z – шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам [167, 168].

2.5. Методы анализа растворов

2.5.1. Компонентный анализ

2.5.1.1. Спектрофотометрическое определение концентрации фенилаланина в растворе

Для анализа концентраций аминокислот применяли метод абсорбционной спектрофотометрии [169]. Спектрофотометрическое определение фенилаланина основано на поглощении их растворов в ближней ультрафиолетовой области спектра из-за наличия у цвиттерлитов π -электронной системы в углеводородном

радикале [170]. Светопоглощение раствора подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (2.11)$$

где I_0, I – интенсивность света до и после прохождения слоя раствора толщиной l , ε – молярный десятичный коэффициент светопоглощения.

Выбор длины волны для спектрофотометрического измерения был сделан по анализу раствора фенилаланина с концентрацией 1,0 ммоль/дм³. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-46 в интервале длин волн 200-400 нм в кювете толщиной 1 см. Для спектра водного раствора фенилаланина наблюдалось наличие трех максимумов поглощения при 191; 205 и 257 нм. Максимальное значение абсорбционности и более широкая полоса поглощения соответствовала длине волны 257 нм. Для построения градуировочного графика были использованы растворы фенилаланина с концентрациями 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 3,00; 5,00 ммоль/дм³. Оптическая плотность растворов измерялась при длине волны 257 нм, соответствующей максимуму поглощения.

Зависимость оптической плотности от концентрации растворов фенилаланина соответствовала линейному характеру закона светопоглощения. Результаты статистической обработки полученных данных представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Характеристики метода спектрофотометрического определения концентраций фенилаланина

$\varepsilon, \text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$	175 ± 15
R^2	0,9999
$C_{\min}, \text{моль/дм}^3$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
S_r	0,023

Положение основного максимума поглощения ($\lambda=257$ нм) не зависело от pH раствора в интервале $1,0 < \text{pH} < 9,0$. Значения pH раствора фенилаланина более 9,5 приводило к некоторому уширению максимума основной полосы поглощения и смещению его в более длинноволновую область спектра ($\lambda=258$ нм) [171].

Экспериментально установлено, что присутствие минеральных компонентов не влияет на результаты спектрофотометрического определения содержания фенилаланина в растворе.

2.5.1.2. Определение концентрации ионов натрия (калия) методом эмиссионной фотометрии пламени

Используя пламенно – фотометрический анализатор жидкостей ПАЖ – 1 определяли концентрацию ионов натрия (калия) в растворе [172]. Для построения градуировочного графика были использованы эталонные растворы с концентрациями содержащим 0,01; 0,025; 0,03; 0,05; 0,75; 0,1 ммоль/дм³ хлорида натрия (дигидрофосфата калия), приготовленным из стандартного 1,00 ммоль/дм³ раствора. Градуировочный график в координатах показания микроамперметра – концентрация ионов натрия (калия) представлен на рис. 2.6.

Известно, что присутствие азотсодержащих органических веществ может вызывать понижение световой эмиссии пламе [173], однако при добавлении фенилаланина к растворам щелочных металлов наблюдалось не гашение излучения, а усиление аналитического сигнала. Экспериментально установлена независимость откликов определяемого и мешающего компонентов. Проверка значимости разницы коэффициентов инструментальной чувствительности модельного эквимольного двухкомпонентного раствора NaCl(Phe) (рис. 2.6) и суммы коэффициентов для отдельных компонентов NaCl и Phe позволила сделать вывод, что в выбранном диапазоне концентраций от 0,01 до 0,1 ммоль/дм³ наблюдается соблюдение принципа аддитивности.

Предварительно спектрофотометрически определенная концентрация аминокислоты помогла оценить ее отклик на пламенно фотометрическом анализаторе для вычисления реальной концентрации щелочных металлов в растворе, содержащей аминокислоту. Коррекцию показаний пламенно фотометрического анализатора проводили с учетом вклада в общий сигнал отклика аминокислоты и по градуировочному графику (рис. 2.6) находили концентрацию ионов натрия или калия в растворе [174]. Результаты статистической обработки полученных данных представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Характеристики метода эмиссионной фотометрии пламени при определении концентрации ионов натрия и калия

Характеристики	Определяемый компонент		Мешающий компонент Phe при определении	
	Na	K	Na	K
dI/dC , $\text{mA} \cdot \text{дм}^3/\text{моль}$	$884,4 \cdot 10^3$	$873,3 \cdot 10^3$	$31,4 \cdot 10^3$	$25,1 \cdot 10^3$
R^2	0,999	0,999	0,993	0,999
C_{\min} , $\text{моль}/\text{дм}^3$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
S	0,043	0,032	0,052	0,063

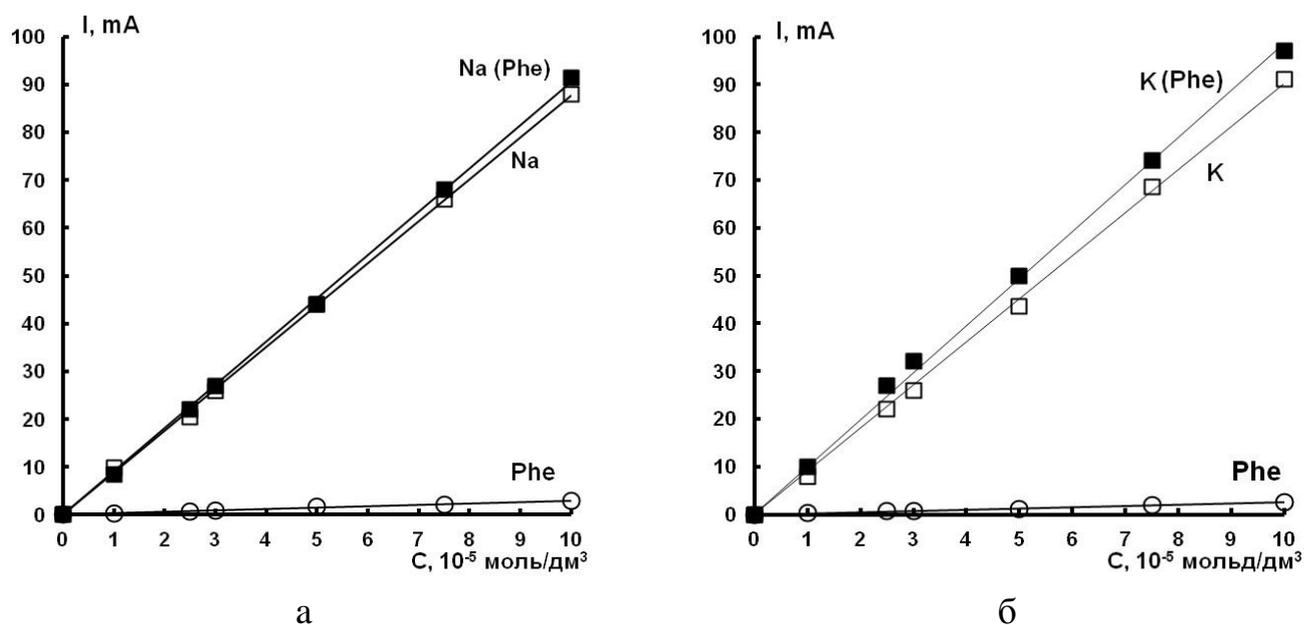


Рис. 2.6. Концентрационная зависимость аналитического отклика при пламенно-фотометрическом анализе растворов фенилаланина, хлорида натрия (а), дигидрофосфата калия (б) и их эквимольных смесей.

2.5.1.3. Фотометрическое определение концентрации фосфат-ионов

Фотометрический метод определения концентрации фосфат-ионов основан на взаимодействии фосфат-ионов в кислой среде с молибдатом аммония и образованием фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, которая

восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет [175].

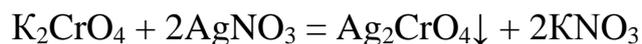
Определение концентрации в эталонных растворах, содержащих $8,5 \cdot 10^{-5}$ – $8,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль/дм³ дигидрофосфата калия, приготовленных разбавлением из стандартного раствора, содержащего 1,0 ммоль/дм³ дигидрофосфата калия, осуществляли при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ при аналитической длине волны $\lambda = 670$ нм (красный светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 2 см. Ошибка в определении фосфат-ионов в водных растворах не превышала 3-5%. Метрологические характеристики фотометрического метода определения фосфат-ионов представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Характеристики фотометрического метода определения концентрации фосфат-ионов в растворе

dA/dC , дм ³ /моль	384,2
R^2	0,998
C_{\min} , моль/дм ³	$2,6 \cdot 10^{-5}$
S	0,015

2.5.1.4. Аргентометрическое определение концентрации хлорид-ионов

Аргентометрическое определение ионов хлора в растворе основано на прямом титровании навески анализируемого вещества или его раствора стандартным раствором AgNO_3 в присутствии индикатора – хромата калия или адсорбционного индикатора [176]. Хромат калия с нитратом серебра образует кирпично-красный осадок хромата серебра, более растворимый, чем осадок хлорида серебра:



Титрование хлорид-ионов проводят в нейтральном растворе. После выпадения белого осадка AgCl в точке эквивалентности:



избыточная капля титранта AgNO_3 образует с ионами CrO_4^{2-} осадок Ag_2CrO_4 , который окрашивает содержимое колбы в кирпично-красный цвет.

Этот метод неприменим в кислых и сильнощелочных растворах. Величина рН раствора должна быть не меньше 6,5 и не больше 10,0. В кислотах хромат калия переходит в дихромат калия, который образует с ионами серебра красный осадок, растворимый в кислотах. В сильнощелочном растворе образуется оксид серебра. Если раствор кислый, то его предварительно нейтрализуют раствором буры или раствором бикарбоната натрия.

2.5.2. Измерение вязкости водных растворов аминокислоты вискозиметрическим методом

Для определения динамической вязкости водных растворов фенилаланина использовали капиллярный вискозиметр с висязим уровнем Уббелодде при диаметре капилляра 0,37 мм [177]. При определении вязкости растворов с заданной постоянной температурой 20°C измеряли время истечения объемов растворителя и исследуемого раствора аминокислоты через капилляр вискозиметра.

Относительная вязкость $\eta_{отн}$ представляет собой отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:

$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0} \quad (2.12)$$

Удельной вязкостью $\eta_{уд}$ называют отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{уд} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{отн} - 1 \quad (2.13)$$

Приведенной вязкостью $\eta_{пр}$ называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C} \quad (2.14)$$

Характеристической вязкостью $[\eta]$ называют предельное значение отношения $\eta_{уд}/C$ (или $\ln\eta_{отн}/C$) при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют путем графической экстраполяции

значений $\eta_{уд}/C$ (или $\ln\eta_{отн}/C$), полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации.

Концентрационные зависимости приведенной вязкости водных растворов аминокислоты использовались для анализа возможности образования ассоциатов фенилаланина в растворах.

2.5.3. Определение размера частиц в водных растворах методом динамического рассеяния света

Методом динамического рассеяния света, основанного на анализе временной автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света исследовали размер частиц в водных растворах фенилаланина [192]. В настоящее время для исследования размера частиц в нанодиапазоне используют рассеяние света, которое подразделяют на статическое и динамическое светорассеяние [178-181]. При динамическом рассеянии света (часто называемом фотонной корреляционной спектроскопией) в отличие от статического рассеяния (часто называемом лазерной дифракцией) для определения размера частиц используется не угловая зависимость интенсивности светорассеивания, а изменение во времени. Метод фотонной корреляционной спектроскопии позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. При прохождении лазерного луча через исследуемую жидкость, содержащую взвешенные дисперсные частицы, часть света рассеивается на флуктуациях концентрации числа частиц, которые участвуют в броуновском движении, описываемом уравнением диффузии Эйнштейна-Стокса. Из решения этого уравнения получается выражение, связывающее полуширину спектра рассеянного света Γ (или характерное время релаксации флуктуаций ω) с коэффициентом диффузии D :

$$\Gamma = \frac{1}{\omega} = Dq^2 \quad (2.15)$$

где q – модуль волнового вектора флуктуаций, на которых рассеивается свет. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается радиус частиц. Коэффициент

диффузии D связан с гидродинамическим радиусом частиц r_h уравнением Эйнштейна-Стокса:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_h} \quad (2.16)$$

где k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – динамическая вязкость растворителя.

Прибор Photocor-Complex (Россия) с источником света – гелий-неоновым лазером ($\lambda=633$ нм) мощностью 10 мВт позволяет проводить измерения размера частиц в диапазоне от 1нм до 5мкм [182]. Измерения распределения частиц по размерам в растворах фенилаланина проводили через 1 ч после их приготовления. Расшифровка полученных данных осуществлялась с учетом того, что информация о наличии частиц с радиусом более 10^4 нм является не корректной и обусловлена высокой чувствительностью установки к разного рода частицам, загрязняющим систему.

2.6. Сорбция фенилаланина на ионообменной мембране

Сорбцию фенилаланина ионообменными мембранами осуществляли методом переменных концентрации в статических условиях при постоянном перемешивании раствора (200 об/мин). Для получения ряда точек изотермы сорбции в колбы помещали взвешенные образцы набухшей мембраны ($0,5000 \pm 0,0002$ г) в соответствующей ионной форме и добавляли объем раствора аминокислоты заданной концентрации, рассчитанный с учетом превышения полной обменной ёмкости образца мембраны в 4-5 раз. Содержимое колб при постоянном перемешивании оставляли на время, заведомо превышающее время установления равновесия в системе.

Количество сорбированной аминокислоты \bar{Q} рассчитывали по разности исходной C_0 и равновесной концентрации C_p в растворе с учетом массы абсолютно сухой мембраны $m_{\text{сух}}$ и объема контактирующего раствора V :

$$\bar{Q} = \frac{(C_0 - C_p)V}{m_{\text{сух}}} \quad (2.17)$$

Изотерму сорбции строили в координатах \bar{Q} (C_p). Коэффициент распределения фенилаланина между ионообменной мембраной и раствором K_d , определяющий селективность мембраны к аминокислоте, определяли по формуле:

$$K_d = \frac{\bar{C}}{C_p} \quad (2.18)$$

где \bar{C} – концентрация фенилаланина в фазе мембраны, рассчитанная с учетом плотности мембраны, моль/дм³; C_p – концентрация фенилаланина в равновесном растворе, моль/ дм³.

2.7. Методика стационарного непрерывного доннановского диализа

Диффузионный диализ

Экспериментальная часть работы по изучению переноса фенилаланина и хлорида натрия из индивидуальных растворов и их смесей через ионообменные мембраны была выполнена в плоскокамерном двухсекционном диализаторе непрерывного действия, корпус которого был изготовлен из оптического стекла (рис. 2.7 а). Высота разделяющей секции мембраны составляла 4,2 см, глубина секции – 0,6 см, ширина мембраны 1,7 см. Исходный раствор подавали с помощью регулируемых зажимов в секцию 1 диализного аппарата снизу вверх, а через смежную приёмную секцию 2 в режиме противотока пропускали растворы деионизованной воды. По объёму вытекающей жидкости измерялась скорость подачи растворов. Диализ осуществляли в стационарном режиме, достижение стационарного состояния определялось по постоянству концентрации компонентов в растворе приемной секции (пермеате).

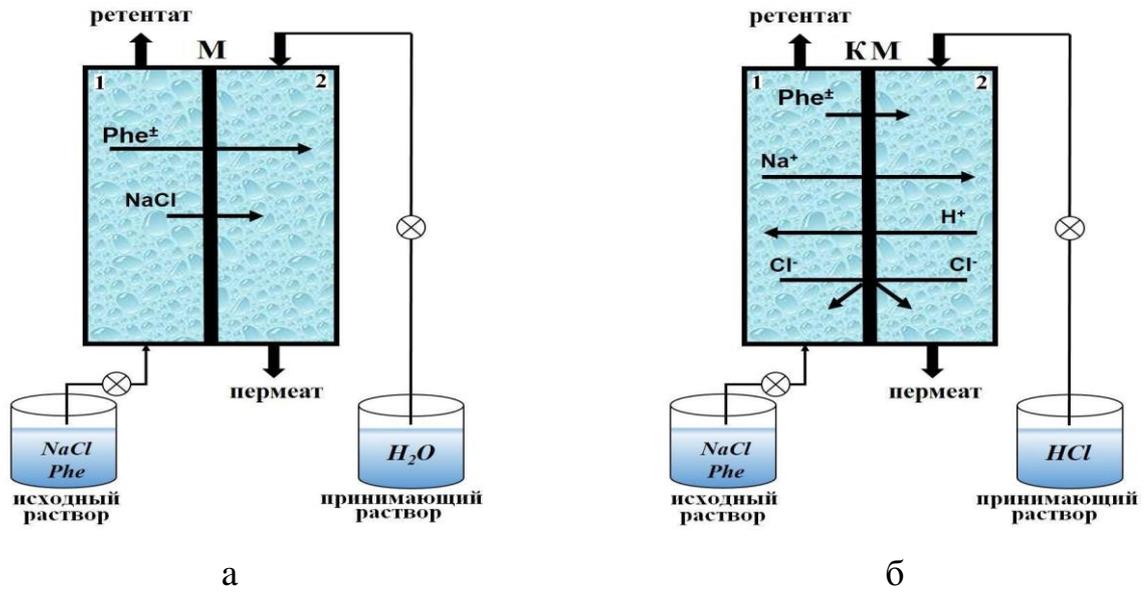


Рис. 2.7. Схема двухсекционной ячейки при доннановском диффузионном (а) и обменном (б) диализе.

С учетом измеренных концентраций в растворе, вытекающем из приёмной секции (пермеате), рассчитывались диффузионные потоки компонентов через мембрану:

$$J = \frac{dM}{Sdt} = \frac{CV_{об}}{S} \quad (2.19)$$

где J – плотность потока, моль/см²·с; dM – приращение числа молей в измеряемом пространстве, моль; S – площадь рабочей поверхности мембраны, см²; t – время, с; C – концентрация компонента в приемной секции, моль/дм³; $V_{об}$ – объемная скорость раствора в приемной секции, дм³/с.

По сравнению с величинами потоков проницаемость является более показательной величиной оценки интенсивности диффузионного транспорта веществ через ионообменные мембраны, так как учитывает влияние толщины мембраны на массоперенос. В настоящей работе диффузионная проницаемость изучалась методом оценки количества вещества, перенесенного из раствора заданной концентрации под влиянием диффузионных сил через исследуемую мембрану в так называемую «чистую» воду [4].

Диффузионные свойства мембран в стационарных условиях характеризуют через коэффициент диффузионной проницаемости P [71]:

$$P = \frac{Jd}{C_1 - C_2} \quad (2.20)$$

где J - плотность потока, моль/см²·с; d - толщина мембраны, мм; C_1 - концентрация исходного раствора, моль/дм³; C_2 - концентрация раствора пермеата, моль/дм³.

В качестве критерия эффективности разделения двух компонентов в мембранных процессах используют фактор разделения S_F [28], который определяется как отношение концентраций веществ А и В в растворе 2, выходящем из приемной секции, к отношению концентраций веществ в исходном растворе 1, поступающем в исходную секцию:

$$S_F = \frac{C_2(A)}{C_2(B)} \div \frac{C_1(A)}{C_1(B)} \quad (2.21)$$

где C_1 - концентрации веществ в исходном растворе, C_2 - концентрации веществ в растворе пермеата.

Обменный диализ

Обменный диализ растворов выполняли в аналогичном плоскокамерном двухсекционном диализаторе непрерывного действия (рис. 2.7 б). В отличие от диффузионного, при обменном диализе через смежную приемную секцию 2 в режиме противотока пропускают растворы кислоты при использовании катионообменной мембраны или щелочи для анионообменной мембраны. Концентрации растворов соляной кислоты (гидроксида натрия) в принимающем растворе находились в диапазоне от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до 2,5 моль/дм³.

Нейтрализационный диализ

Нейтрализационный диализ растворов выполняли в плоскокамерном трехсекционном диализаторе непрерывного действия (рис. 2.8) с подачей

исходного раствора в среднюю секцию аппарата 2, ограниченную мембранами с разной природой функциональных групп, подачей раствора кислоты в режиме противотока через смежную с катионообменной мембраной секцию 3, а через смежную секцию 1 с анионообменной мембраной – раствора щелочи.

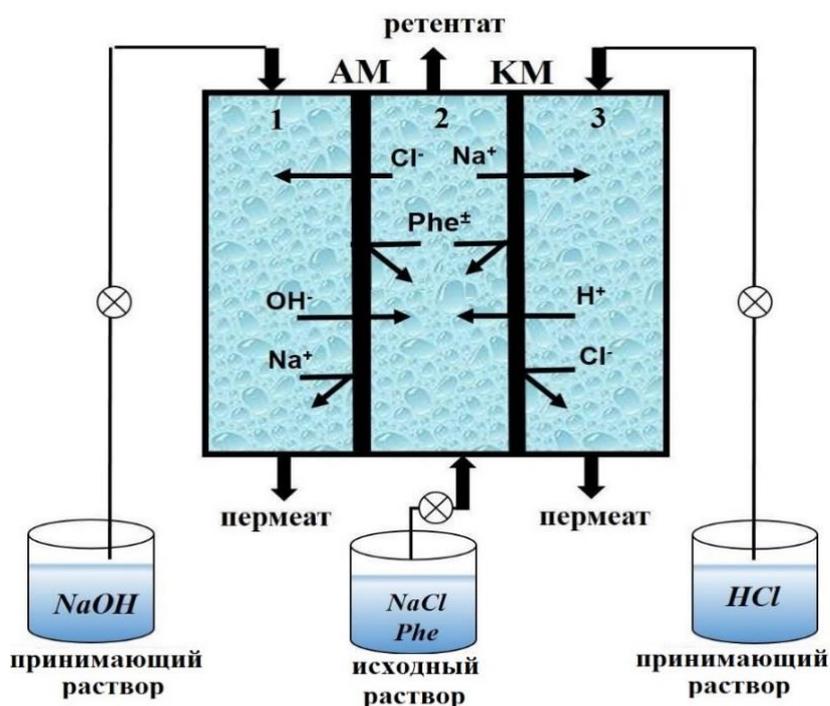


Рис. 2.8. Схема трехсекционной ячейки при нейтрализационном диализе

Рециркуляционный нейтрализационный диализ

Способ очистки фенилаланина от минеральной соли рециркуляционным нейтрализационным диализом, использующий пропускание смешанного раствора аминокислоты и хлорида натрия в среднюю секцию 2 трехсекционного диализатора, разделенного катионо- и анионообменной мембранами, проводили, применяя многостадийную систему с рециркуляцией потока, в которой растворы после выхода из секций диализного аппарата попадают в ёмкости, откуда вновь возвращаются в секции диализатора. При достижении обессоливания 99,9% процесс останавливался. Объём деминерализуемого раствора (1) составлял 1 дм³, кислоты и щелочи (3 и 4) – 2 дм³.

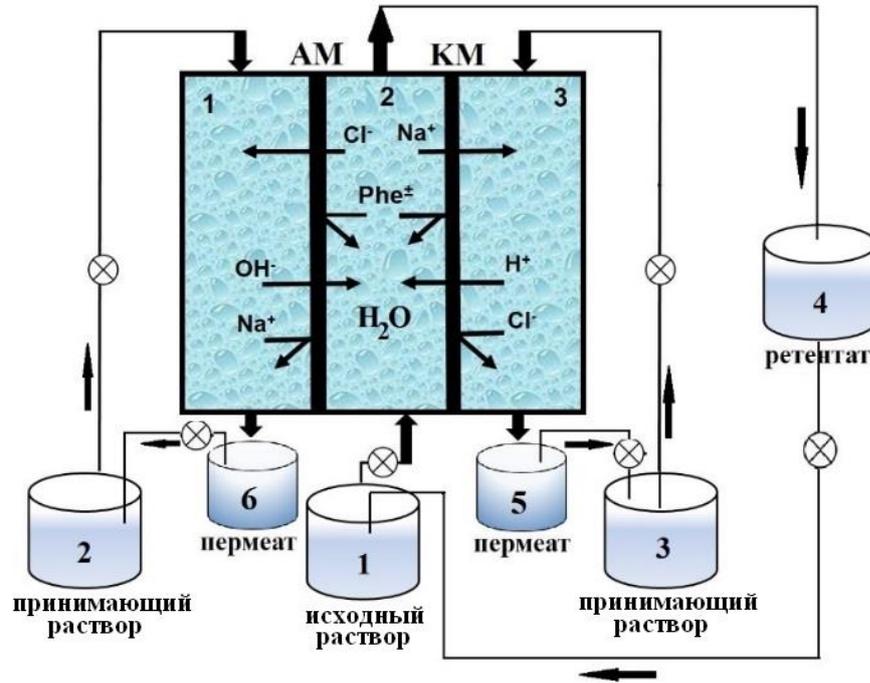


Рис. 2.9. Схема трехсекционной ячейки при нейтрализационном диализе с рециркуляцией потока

Для количественной оценки эффективности процесса деминерализации смешанных растворов фенилаланина и хлорида натрия рассчитывалась максимально достигаемая степень извлечения ионов электролита по выражению [71]:

$$R_n = \sum_{i=1}^n \left(\frac{c_{p(i)}}{c_{p(i+1)} + c_{r(i-1)}} \cdot 100\% \right) \quad (2.22)$$

где C_p – концентрация раствора пермеата, моль/дм³; C_r – концентрация раствора ретентата, моль/дм³.

Потери аминокислоты через мембраны, ограничивающих секции диализатора, рассчитывались по уравнению:

$$L = \frac{C_p}{C_0} * 100\% \quad (2.23)$$

где C_p – концентрация аминокислоты в пермеате, моль/дм³; C_0 – концентрация аминокислоты в исходном растворе, моль/дм³.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ФЕНИЛАЛАНИНА НА ПРОФИЛИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

Исследование закономерностей сорбции аминокислот является важным звеном в рассмотрении процессов переноса их в мембранах [28]. Важным аргументом, используемом при обсуждении механизма и возможностях интенсификации транспорта аминокислот в мембранных системах, является информация о характере и силе взаимодействий аминокислот и материала мембраны, которую можно получить при изучении их равновесной сорбции на ионообменных мембранах. В данной главе обсуждаются некоторые особенности сорбции алкилароматической нейтральной аминокислоты фенилаланина из нейтральных сред в статических условиях на профилированных гетерогенных ионообменных мембранах.

Сорбция аминокислот на ионообменных смолах изучена достаточно подробно [68, 183-188]. Установлено, что механизм сорбции аминокислот, содержащих аминокарбоксильную группировку и радикал различной природы, определяется особенностями их строения и такими свойствами, как полярность, гидрофобность, способность к сорбат-сорбатным взаимодействиям и т.д. Функциональные группы ионообменника могут служить сорбционными центрами при поглощении аминокислот, также могут проявляться дополнительные взаимодействия между сорбатом и углеводородной матрицей сорбента, обусловленные тем, что ионообменник предпочтительнее поглощает вещества, химически подобные структурному звену матрицы. Особый вклад в селективную сорбцию аминокислот вносит наличие в их структуре ароматических колец [183-185]. Возможность гидрофобного взаимодействия боковых радикалов аминокислот и образование водородных связей в системе сорбат-сорбат при сорбции аминокислот [185] приводит к образованию цепочек биполярных ионов. Усложнение структуры аминокислот способствует повышению сорбируемости [78, 183, 185, 186-188]. Экспериментально показано, что аминокислоты более интенсивно сорбируются на катионообменниках в H^+ форме по сравнению с

солевой вследствие реакции протонирования биполярных ионов противоионом водорода [19, 22, 186].

Теоретические и экспериментальные данные по сорбции аминокислот на ионообменных мембранах ограничены [19, 22, 189, 190]. Представления, развитые для сорбции аминокислот на ионообменных смолах, могут быть использованы для описания процесса сорбции аминокислот на ионообменных гетерогенных мембранах при допущении, что усложнение структуры сорбента не ведет к изменению механизма сорбции. В реальном случае необходимо учитывать возможность многоцентровых взаимодействий аминокислот на неоднородной поверхности и в межгелевых промежутках, образующихся при изготовлении гетерогенных мембран из ионообменника и наполнителя [68, 189].

3.1. Механизм сорбционного процесса фенилаланина на ионообменных мембранах с гладкой и профилированной поверхностью

Наиболее информативная и часто употребляемая характеристика сорбционного равновесия – изотерма сорбции. Для количественного описания сорбционного равновесия при постоянной температуре была использована характеристика $\bar{Q}(C_p)$ – зависимость количества сорбированного вещества, поглощенного мембраной, вес которой в сухом состоянии равен 1 г, от его концентрации в растворе.

На рис. 3.1 представлено сравнение изотерм сорбции фенилаланина из индивидуальных растворов на сульфокатионообменной мембране с профилированной и гладкой поверхностью.

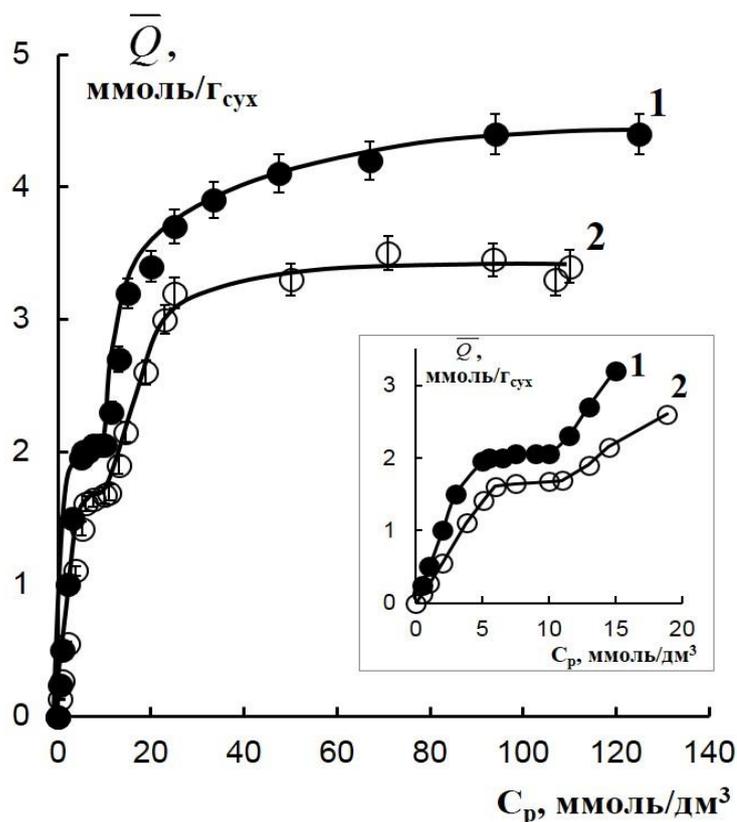


Рис. 3.1. Изотермы сорбции фенилаланина на мембранах МК-40 с профилированной (1) и гладкой (2) поверхностью.

Видно, что характер изотерм одинаков для обеих мембран, однако количества поглощенной аминокислоты отличаются, так как профилирование приводит к изменению морфологии поверхности мембран (рис. 3.2). Установлено значительное увеличение как пористости, так и доли активной поверхности, занятой зёрнами ионита (табл. 3.1). Следует отметить, что важной физико-химической характеристикой, влияющей на сорбционные свойства веществ на ионообменных мембранах, является гидратация ионита, сопровождающаяся увеличением размера их зерен – набухание. В результате прессования влагосодержание мембраны МК-40пр возрастает на 28%, что связано с изменением микроструктуры профилированной мембраны.

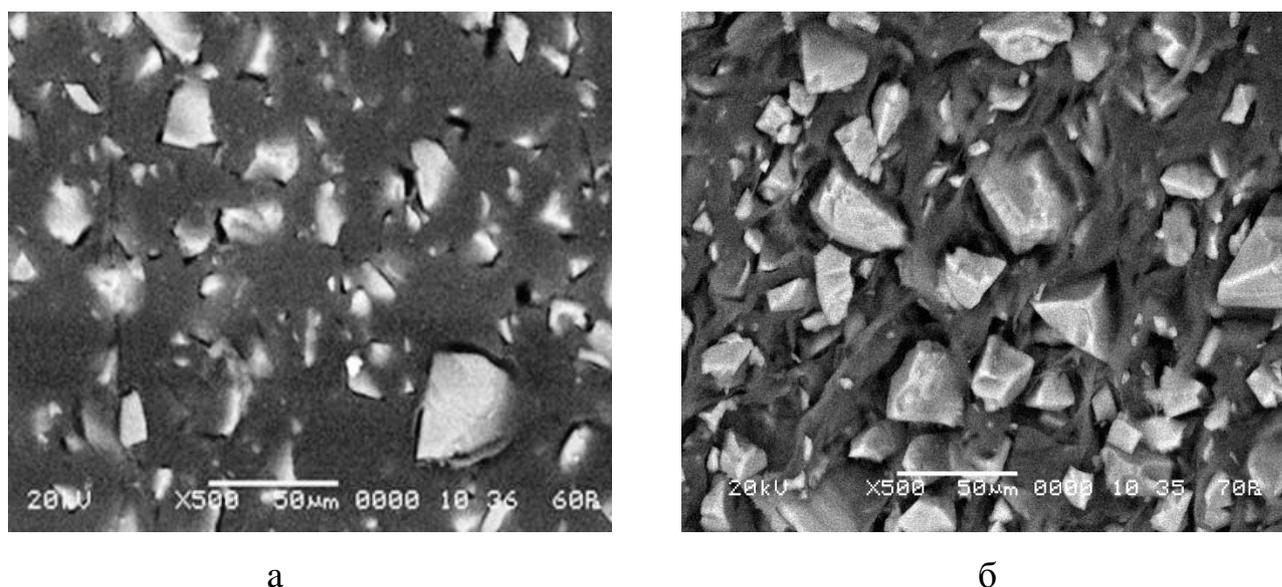


Рис. 3.2. РЭМ-изображения поверхности мембраны МК-40 с гладкой (а) и профилированной (б) поверхностью в набухшем состоянии.

Таблица 3.1. Характеристики морфологии поверхности кондиционированных образцов ионообменных мембран

Тип мембраны	Доля ионообменника, %	Пористость, %	Средневзвешенный радиус ионообменника, 10^{-6} м	Средневзвешенный радиус пор, 10^{-6} м
МК-40	$14,7 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,4$
МК-40пр	$31,3 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,4$

Аналогичная форма изотерм сорбции позволяет предположить одинаковый механизм сорбционного процесса. Образование плато в области разбавленных растворов позволяет предположить монослойное закрепление отдельных биполярных ионов аминокислоты на реакционных центрах матрицы сорбента. Подобный вид изотермы установлен авторами работы [185] при исследовании сорбции фенилаланина на гранулированном сульфокатионообменном сорбенте КУ-2×8. Значения ёмкости, рассчитанные на грамм абсолютно сухой мембраны с гладкой и профилированной поверхностью, составили 1,7 ммоль/г и 2,0 ммоль/г соответственно. После выхода изотермы на плато при концентрациях равновесного раствора, больших $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, установлено резкое

увеличение количества сорбированного вещества в фазе мембраны с превышением обменной емкости по минеральным ионам. По классификации IUPAC кривые сорбции фенилаланина сульфокатионообменной мембраной с гладкой и профилированной поверхностью соответствуют IV типу, что свидетельствует о возможности полимолекулярного закрепления аминокислоты в фазе макропористого сорбента.

В области низких концентраций различное соотношение ионных форм аминокислоты в растворе может приводить к реализации нескольких механизмов сорбционного процесса. При сорбции фенилаланина на мембранах величины рН исходных растворов исследуемых концентраций находились в диапазоне 5,50 - 5,60, что соответствовало превышению содержания биполярной формы аминокислоты над катионной в тысячу раз. Такое соотношение ионных форм фенилаланина в растворах позволяет предположить сорбцию по механизмам протолиза и ионного обмена.

Для оценки вклада ионообменной составляющей сорбции и выяснения степени эквивалентности ионного обмена при сорбции фенилаланина на сульфокатионообменных мембранах в водородной форме из нейтральных растворов фиксировали количество вытесненных в раствор противоионов водорода. Зависимость степени эквивалентности ионного обмена n (отношение количества сорбированной аминокислоты к количеству вытесненных в раствор противоионов) от концентрации равновесного раствора представлена на рис. 3.3.

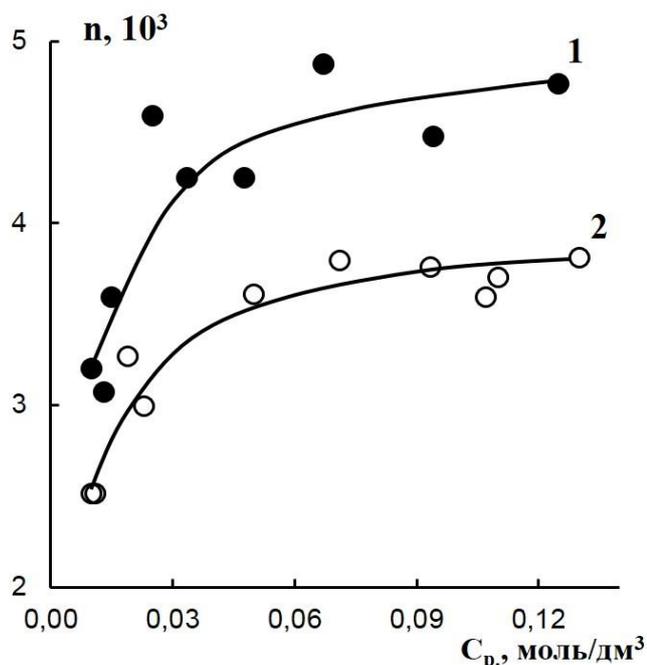
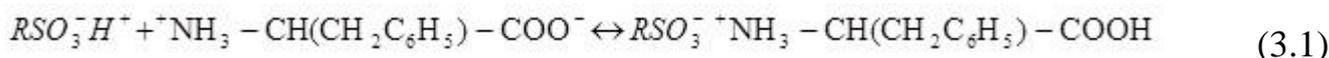


Рис. 3.3. Степень эквивалентности обмена фенилаланин-противоион H^+ при сорбции на сульфокатионообменной мембране с профилированной (1) и гладкой (2) поверхностью.

После контакта с мембранами концентрация ионов водорода (H^+) в равновесном растворе по сравнению с исследуемым увеличивается в несколько раз, однако количество вытесненных в раствор ионов водорода меньше количества сорбированного фенилаланина в тысячи раз. Отсутствие эквивалентности ионного обмена является подтверждением, что сорбция аминокислоты на сульфокатионообменной мембране МК-40 в водородной форме преимущественно протекает по реакции протонирования биполярных ионов фенилаланина в фазе мембраны:

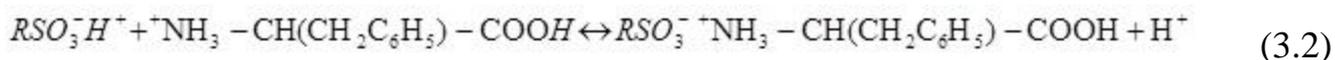


где RSO_3^- – сульфокатионообменник в водородной форме.

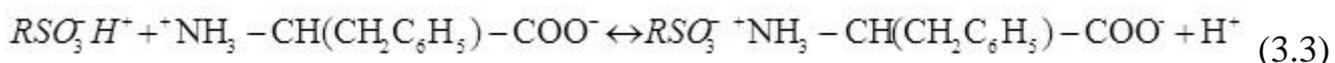
В результате гетерогенной протолитической реакции (3.1) биполярные ионы фенилаланина переходят в катионную форму в фазе полимера за счет перехода протона к карбоксильной группе аминокислоты без изменения рН внешнего

раствора. Так как конечным продуктом процесса является сорбированный катионообменником катион, то идут процессы ионного обмена, осложненные протолизом, установленные при исследовании сорбции аминокислот на ионообменных смолах [183, 68].

Обнаруженное выделение незначительного количества ионов водорода в раствор может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, в исходном растворе фенилаланина находится небольшое количество катионов аминокислоты. В исследуемом интервале концентраций фенилаланина от 0,0005 до 0,1400 моль/дм³ концентрация катионов аминокислоты в растворе возрастает с $7,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ до $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Катионы фенилаланина обмениваются с противоионами водорода мембраны и сорбция идет по ионообменному механизму за счет электростатических взаимодействий:

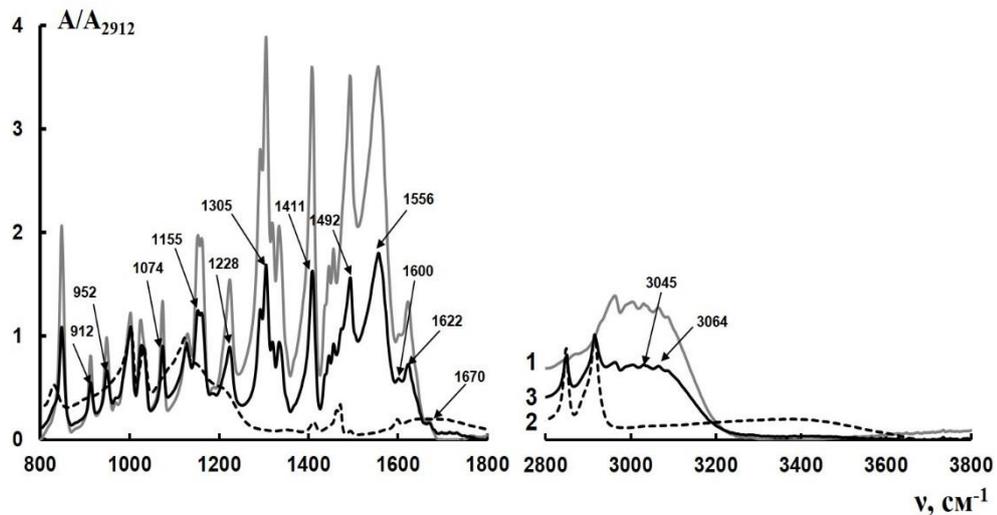


Во-вторых, возможно протекание процесса взаимодействия биполярного иона фенилаланина с фиксированным ионом катионообменника, при котором ранее находившийся в ионите противоион вытесняется в раствор, в то время как второй конец биполярного иона сохраняет свой заряд:

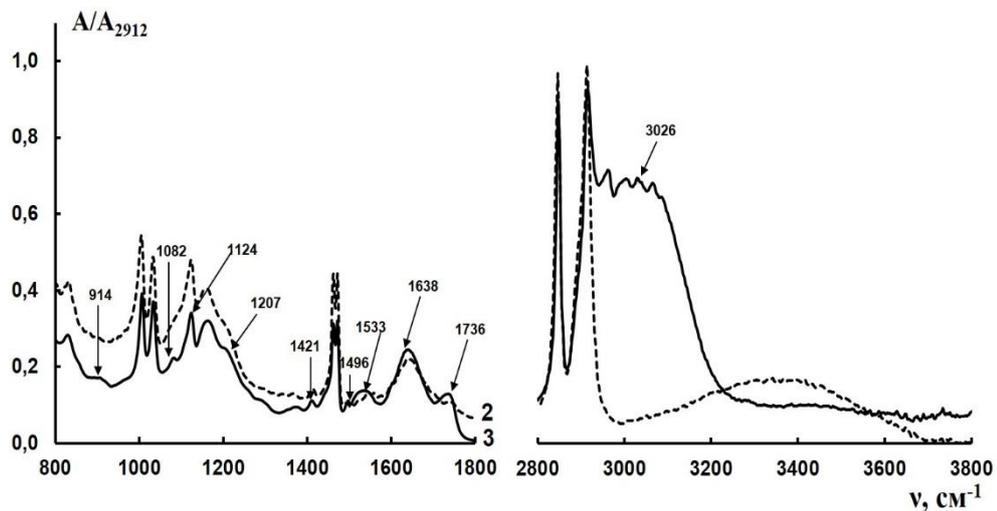


О перезарядке биполярных ионов фенилаланина в фазе как профилированной, так и гладкой сульфокатионообменных мембран свидетельствует присутствие в спектрах их набухших образцов после контакта с аминокислотой максимумов поглощения, характерных для колебаний неионизированной карбоксильной группы (изменения в области 1700-1770 см⁻¹): появление полосы поглощения 1736 см⁻¹ вызвано валентными колебаниями групп -C=O в связанной с молекулами воды в недиссоциированной группе COOH (рис. 3.4 б). На протекание реакции (3.3) с выделением ионов водорода указывают некоторое увеличение концентрации ионов водорода в равновесном растворе (рис. 3.3) и полосы поглощения 1533 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям диссоциированной карбоксильной группы. ИК-спектры полученные

для мембраны МК-40пр после контакта с фенилаланином в сухом состоянии (рис. 3.4 а) подтверждают присутствие максимумов поглощения, характерных для колебаний карбоксильной группы: 1670 см^{-1} и 1411 см^{-1} валентные колебания групп -C=O в недиссоциированной и диссоциированной группе COOH , соответственно. Полученные данные свидетельствуют о том, что обменное и необменное поглощение фенилаланина сульфокатионообменными мембранами идут одновременно.



а



б

Рис. 3.4. ИК-спектры фенилаланина (1), гетерогенной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в сухом (а) и набухшем (б) состоянии до (2) и после (3) контакта с раствором фенилаланина концентрации $C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в течение 48 часов.

Представление изотерм сорбции в координатах зависимости отношения количества фенилаланина \bar{Q} , приходящегося на 1 г абсолютно сухой мембраны, к полной обменной емкости мембраны по минеральным ионам Q_0 от логарифма концентрации равновесного раствора дает представление о степени заполнения активных центров сульфокатионообменной мембраны фенилаланином (рис. 3.5).

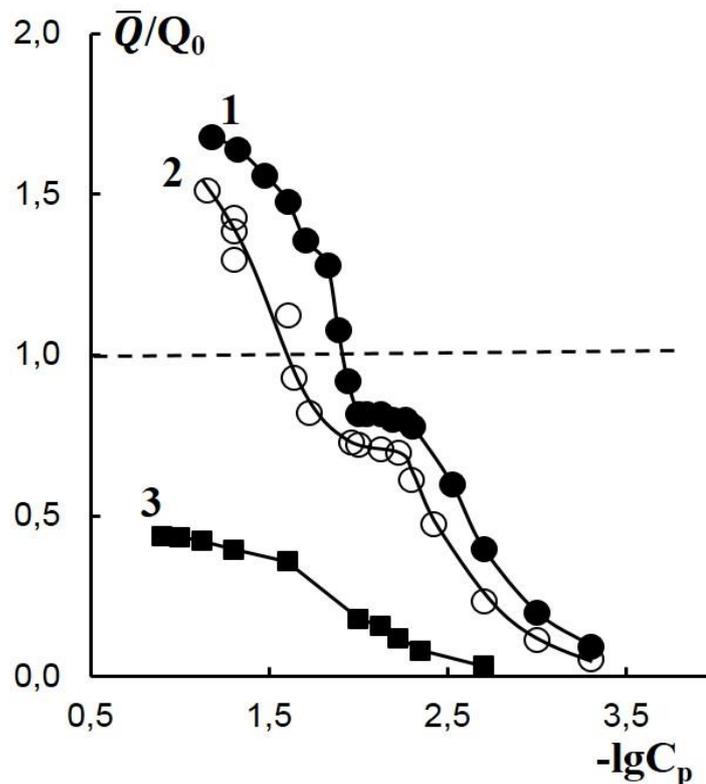


Рис. 3.5. Зависимость степени заполнения активных центров мембраны МК-40 с профилированной (1), гладкой (2) поверхностью и анионообменной мембраны МА-40 с профилированной поверхностью (3) от логарифма концентрации равновесного раствора фенилаланина.

Сорбция при концентрации аминокислоты в растворе выше 10^{-2} моль/дм³ протекает по всем ионогенным группам и максимальное количество сорбированного фенилаланина мембранами с профилированной и гладкой поверхностью составило 1,76 и 1,51 от полной обменной емкости соответственно. Причины сверхэквивалентной сорбции фенилаланина на гранульном сульфокатионообменнике КУ-2×8 авторы [185, 191] объясняют тем, что в начале процесса в результате протолитической реакции (3.1) происходит

ориентированная укладка присоединяющихся ионов фенилаланина, то есть образуется новая структурная единица. Дальнейшее поглощение идет за счет взаимодействия с новыми сорбционными центрами – противоионами аминокислоты. Между сорбированными ионами и биполярными ионами фенилаланина возможно образование ассоциатов аминокислоты за счет водородных, дисперсионных связей и межплоскостного π - π взаимодействия (стэкинг-взаимодействия) ароматических колец [191]. В работах [23, 192] причиной резкого увеличения поглощения фенилаланина при его сорбции на анионообменных смолах различной природы рассматривается образование и рост мицелл в сорбенте за счет гидрофобного сорбат-сорбатного взаимодействия радикалов аминокислоты. Несмотря на то, что в гетерогенной мембране доля ионообменника составляет всего 65% за счет наличия полиэтилена, установленное в работе [185] максимальное количество сорбированного фенилаланина на гранульном сульфокатионообменнике КУ-2×8 меньше и составляет 1,3 от его полной обменной емкости (4,75 ммоль/г). Данный факт свидетельствует о большей сорбционной способности мембраны из-за наличия в её структуре макропор, в которых реализуются сорбат-сорбатные взаимодействия. Таким образом, в растворе внутрипорового пространства сульфокатионообменной мембраны представляется вероятным образование сложных компактных ассоциативных структур, объясняющих сверхэквивалентное поглощение фенилаланина из внешнего раствора.

Аргументом, подтверждающим возможность образования ассоциатов аминокислоты, являются экспериментально полученные результаты исследования водных растворов фенилаланина методами фотонной корреляционной спектроскопии и вискозиметрии. Концентрационная зависимость реологических свойств растворов фенилаланина носит сложный характер (рис. 3.6).

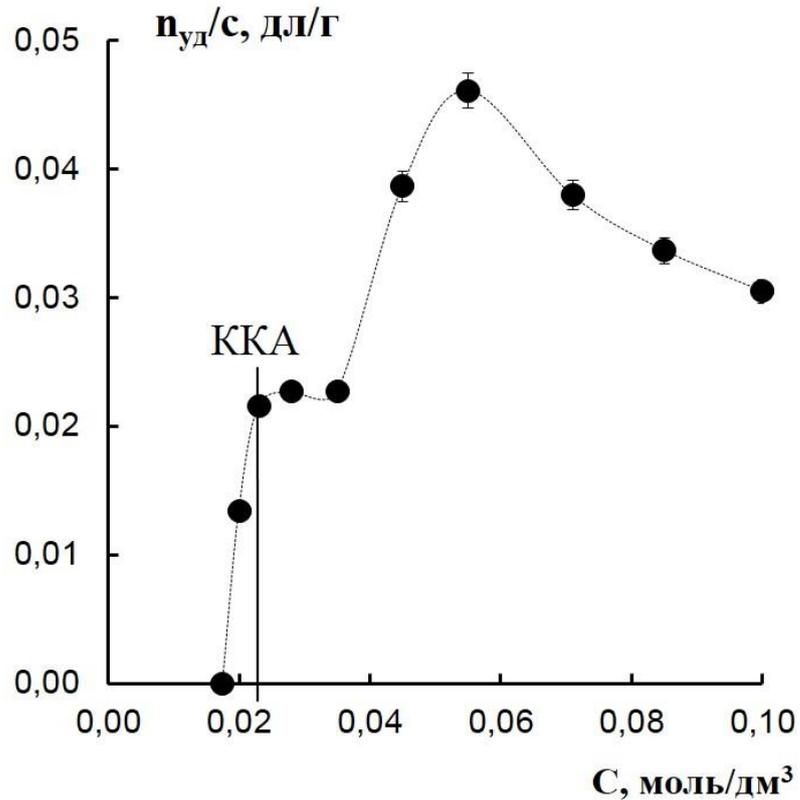


Рис. 3.6. Концентрационная зависимость приведенной вязкости в растворах фенилаланина.

Процесс образования димеров и более крупных ассоциатов аминокислоты подтверждает рост приведенной вязкости от концентрации фенилаланина в области разбавленных растворов. Известна способность фенилаланина к мицеллообразованию в растворе [193, 194] за счет образования водородных связей между молекулами воды и аминокарбоксильными группировками с ориентацией наружу гидрофобных радикалов фенилаланина (рис. 3.7) [192]. В области выше критической концентрации ассоциации (ККА=22 ммоль/дм³) наблюдается плато, которое указывает на образование устойчивых конфигураций ассоциатов. Дальнейший рост приведенной вязкости соответствует области увеличения количества частиц в ассоциате. Резкое снижение величины приведенной вязкости свидетельствует о компактизации образованных аминокислотных ассоциатов, которое наблюдается после достижения ее максимального значения.

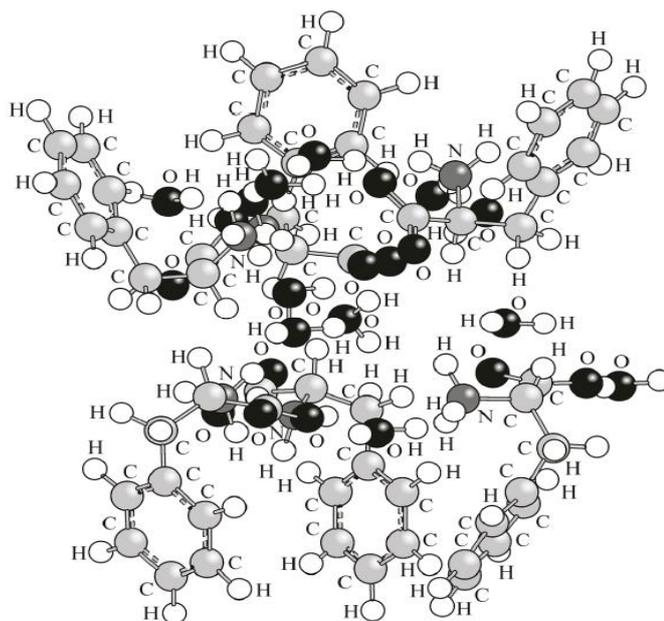


Рис. 3.7. Оптимизированная гидратированная структура шести биполярных ионов фенилаланина с 12 молекулами воды [192].

Концентрационная зависимость, характеризующая распределение ассоциатов аминокислоты по гидродинамическим радиусам в водных растворах фенилаланина, приведены на рис. 3.8.

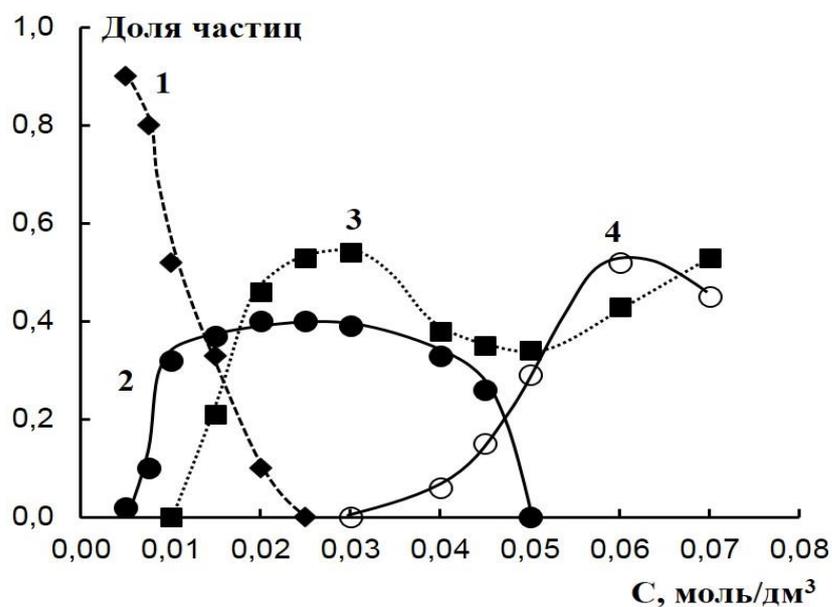


Рис. 3.8. Концентрационная зависимость доли частиц в ассоциатах фенилаланина в водных растворах с гидродинамическим радиусом 1-2 (1), 20-50 (2), 90-100 (3), 150-200 (4) нм.

Выявлено существование структур с гидродинамическими радиусами 1-2 нм и 20-50 нм в разбавленных растворах с концентрацией меньше ККА. Зависимость приведенной вязкости от концентрации в области плато соответствует существованию ассоциатов аминокислоты с гидродинамическими радиусами в диапазонах 20-50 нм и 90-100 нм и практически исчезновению частиц с $r_h = 1-2$ нм. Дальнейший рост концентрации аминокислоты в растворе приводит к уменьшению содержания структур с гидродинамическим радиусом 90-100 нм и появлению более крупных агломератов с радиусом 150-200 нм, максимальное содержание которых соответствует области экстремума приведенной вязкости. Уплотнение аминокислотных ассоциатов приводит к росту содержания частиц с гидродинамическим радиусом 90-100 нм.

Возможная схема самоорганизующихся структур в системе фенилаланин-сульфокатионообменная мембрана представлена на рис. 3.9.

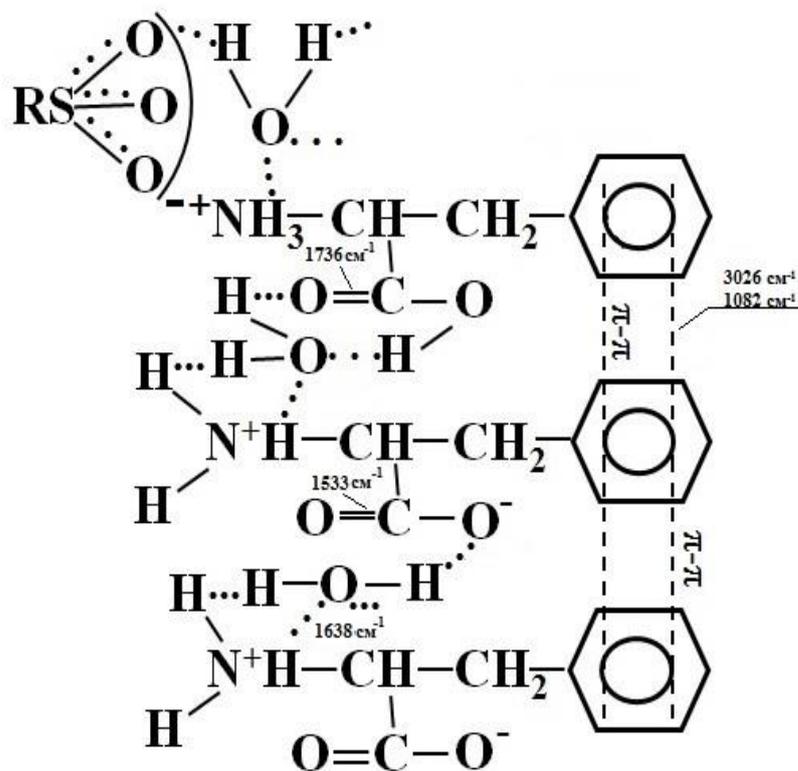


Рис. 3.9. Возможная схема образования самоорганизующихся ассоциативных структур в системе фенилаланин-сульфокатионообменная мембрана МК-40.

Подтверждена достоверность образования ассоциатов фенилаланина при анализе спектрограмм поверхности мембраны МК-40пр в сухом и набухшем состояниях до и после сорбции аминокислоты, которая проявляется в появлении дополнительных полос поглощения в области $800-1800\text{ см}^{-1}$ и $3000-3800\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.4). Колебания аминогрупп поглощенной аминокислоты проявляется в диапазонах: $1610-1660\text{ см}^{-1}$ и $1485-1550\text{ см}^{-1}$ (асимметричные и симметричные деформационные колебания $^+\text{NH}_3$ -группы, соответственно). На сорбат-сорбатное взаимодействие вследствие реализации в фазе мембраны диполь-дипольных взаимодействий указывает появление максимума поглощения при 1638 см^{-1} (колебания $^+\text{NH}_3$ – групп, связанных с COO^- -группами). Появление на ИК-спектрах полос поглощения 1124 см^{-1} и 1207 см^{-1} вызваны валентными колебаниями связи C–N, в области $1420-1435\text{ см}^{-1}$ – валентными колебаниями недиссоциированной группы –C–ОН димеров карбоновых кислот. Появление полосы поглощения, характерной для валентных и деформационных колебаний бензольного кольца 3026 см^{-1} и 1082 см^{-1} , соответственно, подтверждает ассоциацию фенилаланина за счет гидрофобных взаимодействий (стекинг-взаимодействия). Подтверждением образования ассоциатов фенилаланина является снижение интенсивности полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-групп $3000-3800\text{ см}^{-1}$, характеризующее уменьшение содержания молекул воды как свободных, так и связанных с группами $-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3^+$.

ИК спектры для профилированной мембраны в сухом состоянии характеризуются более прочными связями с смещением частот поглощения: 3064 см^{-1} валентные колебания $^+\text{NH}_3$ -группы; 1622 см^{-1} и 1492 см^{-1} асимметричные и симметричные деформационные колебания $^+\text{NH}_3$ -группы; 1600 см^{-1} и 1556 см^{-1} колебания $^+\text{NH}_3$ – групп, связанных с COOH и COO^- группами, соответственно; 1155 см^{-1} , 1228 см^{-1} и 1305 см^{-1} валентные колебания связи C–N; 912 см^{-1} и 952 см^{-1} неплоские деформационные колебания –C–ОН димеров карбоновых кислот; 3045 см^{-1} и 1074 см^{-1} валентные и деформационные колебания бензольного кольца, соответственно. В области $3100-3500\text{ см}^{-1}$ происходит значительное уменьшение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям молекул воды,

связанных с группами $-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3^+$ [195].

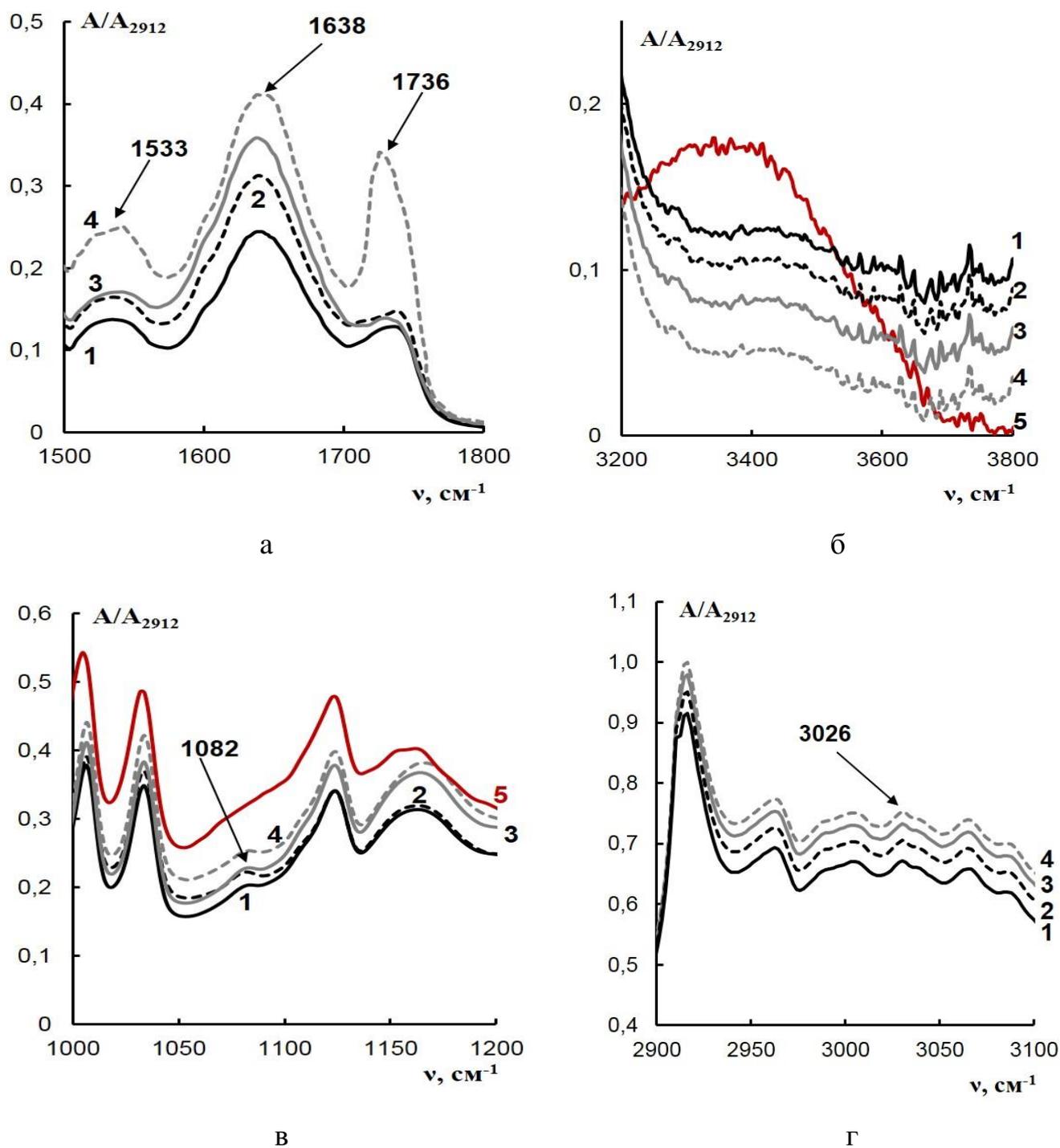


Рис. 3.10. ИК-спектры профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в набухшем состоянии до (5) и после контакта с растворами фенилаланина концентраций 0,025 (1), 0,05 (2), 0,075 (3) и 0,125 (4) моль/дм³ в течение 48 часов.

Проведенное методом базисной линии сравнение спектров поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в набухшем состоянии после

контакта с растворами различных концентраций фенилаланина (рис. 3.10) показало, что с увеличением концентрации аминокислоты в спектрах колебаний $^+\text{NH}_3$ – групп, связанных с COO^- – группами, групп $-\text{C}=\text{O}$ в недиссоциированной и диссоциированной группе COOH и бензольного кольца (π - π связь) наблюдался рост интенсивности максимумов поглощения, что связано с более интенсивным образованием ассоциативных структур аминокислоты (кривые 4, 5) и усилением взаимодействия фенилаланина с мембраной (кривые 1, 2, 3) (рис. 3.11).

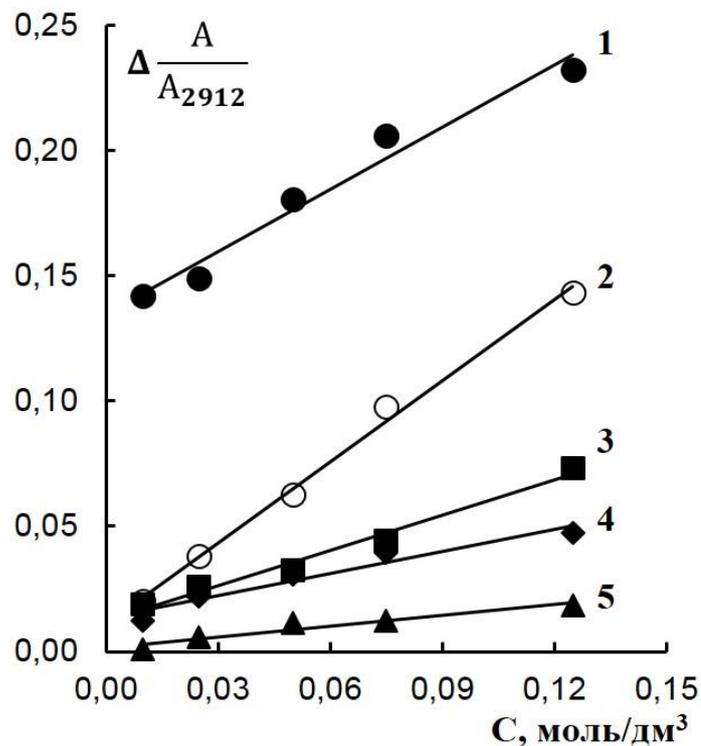


Рис. 3.11. Изменение относительной интенсивности полос поглощения от концентрации фенилаланина для связи $^+\text{NH}_3\dots\text{COO}^-$ 1638 см^{-1} (1); колебаний групп $-\text{C}=\text{O}$ в недиссоциированной 1736 см^{-1} (2) и диссоциированной 1533 см^{-1} (3) группе COOH ; валентных 3026 см^{-1} (4) и деформационных 1082 см^{-1} (5) колебаний бензольного кольца (π - π связь) в спектре набухшего образца мембраны МК-40пр. A_{2912} – интенсивность полосы поглощения валентных колебаний CH_2 -групп 2912 см^{-1} .

На основе данных сорбции были определены молярные коэффициенты распределения фенилаланина между раствором и мембранами (2.18) с

профилированной и гладкой поверхностью (рис. 3.12).

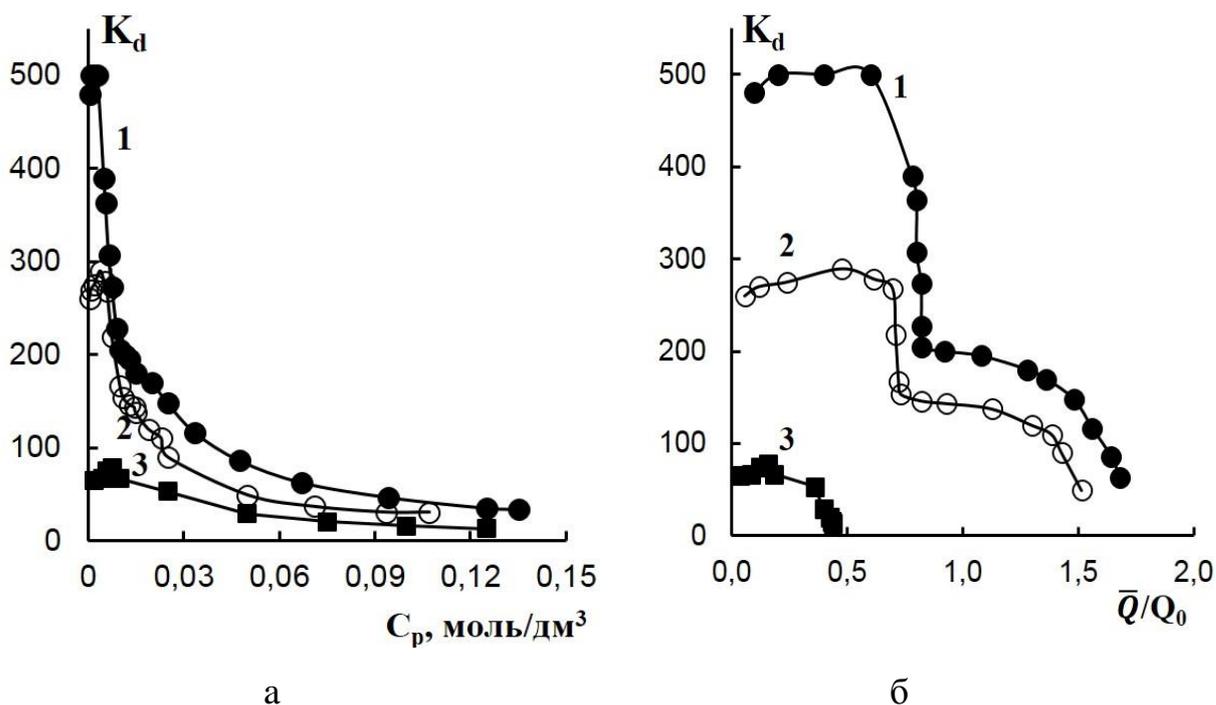


Рис. 3.12. Зависимости молярного коэффициента распределения от равновесной концентрации раствора (а) и степени заполнения (б) фенилаланином сульфатионообменной мембраны МК-40 с профилированной (1), гладкой (2) поверхностью и анионообменной мембраны МА-40 с профилированной поверхностью (3).

Зависимость коэффициента распределения от концентрации раствора фенилаланина имеет отчетливый максимум (рис. 3.10 а), отвечающий образованию монослоя. Дальнейшее снижение величины коэффициента распределения с ростом концентрации связано с насыщением сорбционных центров мембраны (рис. 3.11 б), а также конкуренцией процессов ассоциации аминокислоты в фазе мембраны и в равновесном растворе. Высокие значения коэффициента распределения свидетельствуют о значительной селективности профилированной сульфатионообменной мембраны к аминокислоте.

3.2. Параметры равновесия сорбции фенилаланина на профилированных ионообменных мембранах

Для количественного описания сорбционных равновесий в интервале концентраций, соответствующих образованию монослоя, применяют уравнения теорий сорбции Ленгмюра (3.4), Фрейндлиха (3.5) и Тёмкина (3.6) [196-206].

$$\bar{Q} = \frac{\bar{Q}_{mono} K_L c_p}{(1 + K_L c_p)} \quad (3.4)$$

$$\bar{Q} = K_F c_p^{1/n} \quad (3.5)$$

$$\bar{Q} = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln AC_p \quad (3.6)$$

Модель изотермы Ленгмюра базируется на том, что поглощение вещества протекает с образованием мономолекулярного слоя в сорбенте, все активные центры имеют равную энергию сорбции и взаимодействиями между молекулами сорбата можно пренебречь. Теоретические представления, развитые Ленгмюром, в значительной мере идеализируют и упрощают протекающие при сорбции процессы. Модели Фрейндлиха и Тёмкина используются для описания неидеальной сорбции на гетерогенной неоднородной поверхности, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, а активные центры не являются полностью независимыми друг от друга. При этом первоначально происходит заполнение активных центров с наименьшей энергией, сопровождающееся непрерывным изменением энергии поглощения.

Если изотермы имеют перегиб, обусловленный полимолекулярным удерживанием вещества, то сорбцию интерпретируют с применением теории полимолекулярной сорбции БЭТ (3.7). Теория Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) позволяет учитывать сорбат-сорбатные взаимодействия, а также анализировать соотношения констант моно- и полимолекулярной адсорбции [26-28].

$$\bar{Q} = \frac{\bar{Q}_{mono} K_L c_p}{(1 - K_S c_p)(1 - K_S C_p + K_L C_p)} \quad (3.7)$$

Для обработки экспериментальных данных равновесия сорбции фенилаланина на ионообменных мембранах и определения значений констант, входящих в уравнения изотерм, были использованы линеаризованные уравнения Ленгмюра (3.8), Фрейндлиха (3.9), Тёмкина (3.10) и Брунауэра-Эммета-Теллера (3.11):

$$\frac{c_p}{\bar{Q}} = \frac{1}{\bar{Q}_{mono} K_L} + \frac{c_p}{\bar{Q}_{mono}} \quad (3.8)$$

$$\ln \bar{Q} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_p \quad (3.9)$$

$$\bar{Q} = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_p \quad (3.10)$$

$$\frac{c_p}{\bar{Q}(1 - K_S c_p)} = \left(\frac{K_L - K_S}{\bar{Q}_{mono} K_L} \right) c_p + \frac{1}{\bar{Q}_{mono} K_L} \quad (3.11)$$

где \bar{Q} – количество сорбируемого фенилаланина, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация раствора, ммоль/дм³; \bar{Q}_{mono} – предельная емкость монослоя фенилаланина, ммоль/г; K_L – коэффициент сорбционного равновесия, показывающий интенсивность процесса, дм³/ммоль; K_F – количественная мера сродства сорбированного иона к поверхности сорбента, определенная по изотерме Фрейндлиха, (дм³)^{1/n}(ммоль)^{1-1/n}/г; n – константа изотермы Фрейндлиха, характеризующая интенсивность сорбции; A – константа изотермы Тёмкина, учитывающая сорбат-сорбатное взаимодействие, ммоль/г; b – энергетическая константа изотермы Тёмкина, Дж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная ($R=8,3144$ Дж/моль·К); K_S – коэффициент сорбционного равновесия при полимолекулярной сорбции, которая в случае теории БЭТ, выбирается исходя из максимального значения коэффициента аппроксимации линейной зависимости, дм³/ммоль.

Линеаризованные изотермы сорбции фенилаланина на ионообменных мембранах в рамках теории Ленгмюра, Фрейндлиха и Тёмкина представлены на рис. 3.13.

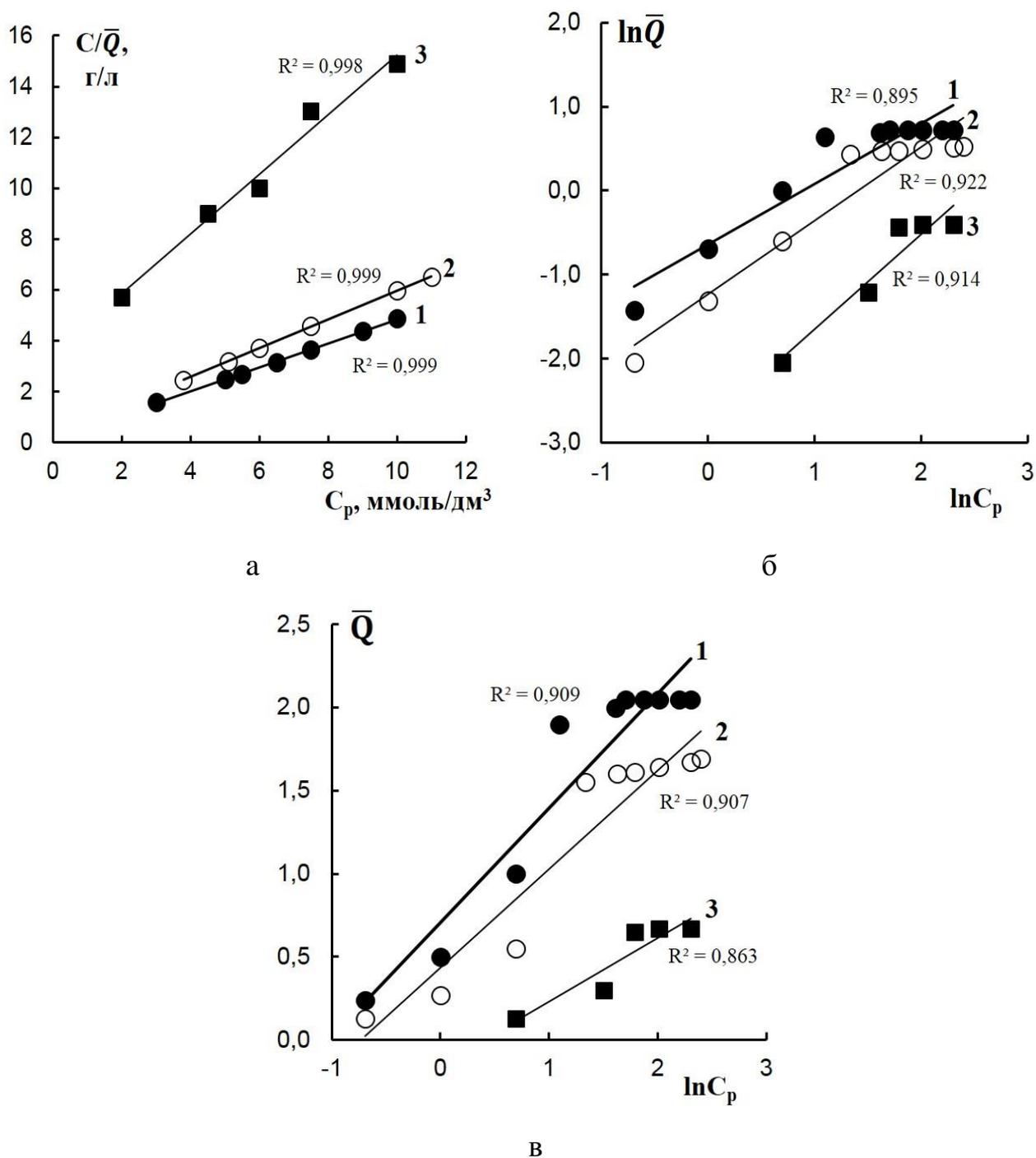


Рис. 3.13. Изотермы сорбции фенилаланина из водного раствора на сульфокатионообменной мембране МК-40 с профилированной (1), гладкой (2) поверхностью и на анионообменной мембране МА-40 с профилированной поверхностью (3) в координатах линейных форм уравнений Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б) и Тёмкина (в).

Таблица 3.2. Параметры равновесной сорбции фенилаланина на гетерогенных мембранах

Мембрана	Расчет по уравнению Ленгмюра			Расчет по уравнению Фрейндлиха			Расчет по уравнению Тёмкина		
	$\bar{Q}_{\text{моно}}$ ммоль/Г _{сух}	K_L , дм ³ /ммоль	R^2	K_F , (дм ³) ^{1/n} ·(ммоль) ^{1-1/n} /Г	n	R^2	b, Дж/моль	A, ммоль/Г	R^2
МК-40	1,77	1,79	0,999	0,29	1,14	0,922	4129	2,1	0,907
МК-40пр	2,11	3,80	0,999	0,53	1,39	0,896	3561	2,8	0,909
МА-40пр	0,85	0,34	0,998	0,06	0,88	0,961	6421	0,7	0,863

Высокие значения коэффициентов корреляции $R^2=0,999$ при линейаризации изотерм сорбции фенилаланина показали, что сорбция аминокислоты в разбавленных растворах с максимальной вероятностью описывается моделью ограниченной адсорбции в монослое при отсутствии сорбат-сорбатных взаимодействий (уравнение Ленгмюра) (рис. 3.13, таб. 3.2). Максимальными величинами константы равновесия образования монослоя ($K_L=3,80$ дм³/ммоль) и количества сорбированного фенилаланина ($\bar{Q}_{\text{моно}}=2,11$ ммоль/Г_{сух}) характеризуется профилированная сульфокатионообменная мембрана, что говорит о высоком сродстве к аминокислоте.

С использованием рассчитанных значений параметров равновесной сорбции ($\bar{Q}_{\text{моно}}$, K_L , K_F , n , b , A), найденных в рамках теорий Ленгмюра, Фрейндлиха и Тёмкина, построены теоретические кривые изотерм сорбции, сравнение которых с экспериментальными значениями позволяют судить об адекватности применения данных моделей для описания равновесной сорбции фенилаланина из водных растворов на ионообменных мембранах (рис. 3.14).

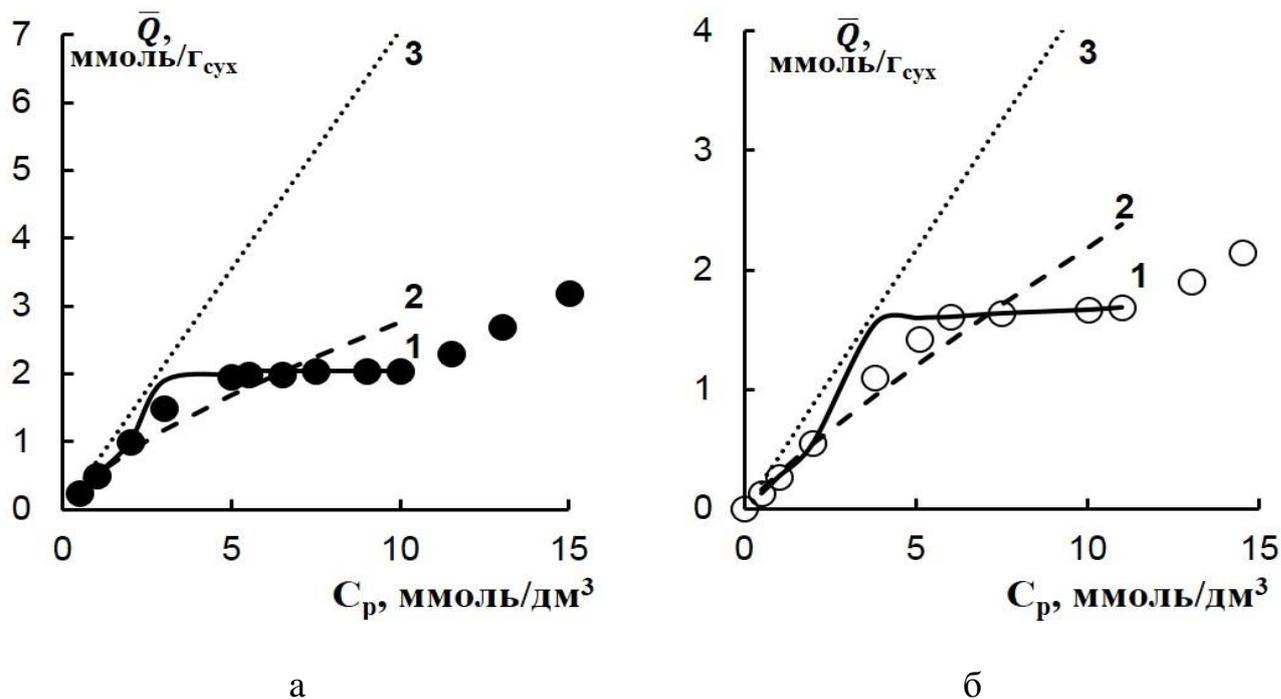


Рис. 3.14. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошная линия) изотермы сорбции фенилаланина из водного раствора на сульфатионообменной мембране МК-40 с профилированной (а) и гладкой (б) поверхностью рассчитанные по модели Ленгмюра (1), Фрейндлиха (2) и Тёмкина (3).

Построение теоретических изотерм сорбции также подтверждают данные табл. 3.2 о возможности описания равновесной сорбции фенилаланина ионообменными мембранами с использованием теории Ленгмюра. Однако теории Ленгмюра, Фрейндлиха и Тёмкина не позволяют описать изотерму сорбции фенилаланина ионообменными мембранами во всем интервале исследуемых концентраций. При концентрациях равновесного раствора, превышающих 0,01 моль/дм³, наблюдается увеличение количества сорбированного вещества за счет формирования полислоев в сорбционной системе, что может быть интерпретировано с привлечением теории полимолекулярной адсорбции БЭТ. Линеаризированные изотермы сорбции фенилаланина на ионообменных мембранах в рамках теории БЭТ представлены на рис. 3.15.

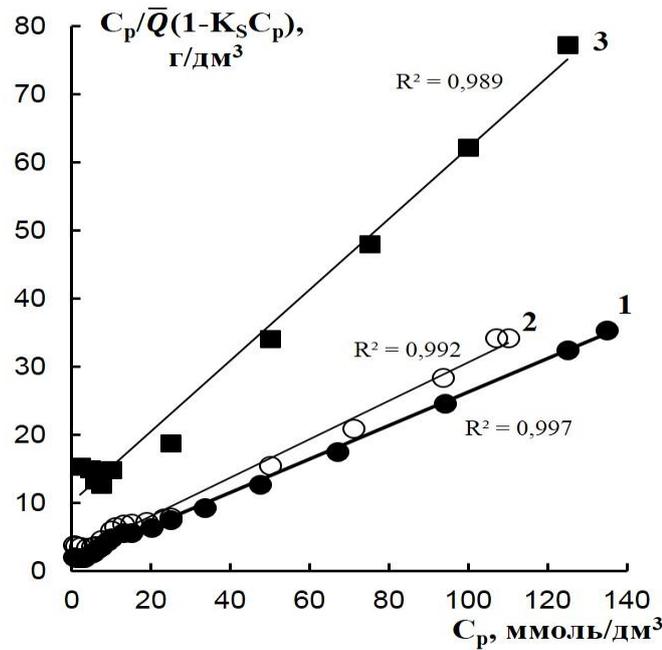


Рис. 3.15. Изотермы сорбции фенилаланина из водного раствора на сульфокатионообменной мембране МК-40 с профилированной (1), гладкой (2) поверхностью и анионообменной мембране МА-40 с профилированной поверхностью (3) в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

Высокие значения коэффициента корреляции R^2 (рис. 3.15, табл. 3.3) позволяют применять теорию БЭТ для описания изотермы во всем исследуемом интервале концентраций.

Таблица 3.3. Параметры равновесной сорбции фенилаланина на мембранах, рассчитанные по модели БЭТ.

Мембрана	Расчет по модели БЭТ			
	$\bar{Q}_{\text{моно}}$, ММОЛЬ/Г _{сух}	K_L , ДМ ³ /ММОЛЬ	$K_S \cdot 10^{-3}$, ДМ ³ /ММОЛЬ	R^2
МК-40	1,79	1,80	0,5	0,992
МК-40пр	2,13	3,82	1,0	0,997
МА-40пр	0,89	0,39	0,01	0,989

Установлено, что значения коэффициента сорбционного равновесия при образовании монослоя K_L значительно выше, чем величины коэффициента сорбционного равновесия полимолекулярной сорбции K_S , что говорит о преобладающей роли взаимодействий сорбат-сорбент по сравнению с взаимодействиями сорбат-сорбат. Влияние природы мембран на коэффициент сорбционного равновесия при образовании монослоя выявило преимущество сульфокатионообменной мембраны перед анионообменной. Фенилаланин значительно лучше сорбируется профилированной катионообменной мембраной по сравнению с анионообменной смешанной основности мембраны вследствие структурного сходства бокового ароматического радикала аминокислоты с полистирольной матрицей сульфокатионообменной мембраны [23].

Оценена термодинамическая функция сорбции – энергия Гиббса (ΔG^0) на основании экспериментальных значений коэффициента сорбционного равновесия. При формальной подстановке экспериментального коэффициента сорбционного равновесия, имеющего размерность, в термодинамическое соотношение (3.12)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K' \quad (3.12)$$

учитывается, что равновесные концентрации нормированы относительно стандартных концентраций равных 1 моль/дм³ и обладающих свойствами идеального раствора. Стандартному состоянию поглощенного вещества соответствует сорбент, в котором сорбционные центры полностью заполнены сорбатом ($N = \bar{Q}/Q_0 = 1$), а стандартному состоянию сорбционных центров отвечает сорбент, в котором все сорбционные центры свободны ($N = \bar{Q}/Q_0 = 1$) [207]. Неидеальностью фаз пренебрегаем, под логарифмом в уравнении (3.12) используем термодинамическую константу сорбционного равновесия (K') вследствие поглощения фенилаланина из разбавленных растворов и постоянства коэффициента сорбционного равновесия при изменении концентрации внешнего раствора.

Таблица 3.4. Параметры равновесной монослойной сорбции фенилаланина на гетерогенных ионообменных мембранах.

Мембрана	K'	$\bar{Q}_{\text{моно}},$ ммоль/Г _{сух}	$\bar{Q}_{\text{мах}},$ ммоль/Г _{сух}	$-\Delta G^0,$ кДж/моль
МК-40пр	3800	2,11	4,40	20,2
МК-40	1790	1,77	3,50	18,4
МА-40пр	340	0,85	1,60	14,3

На большее сродство профилированной сульфокатионообменной мембраны к фенилаланину указывает константа сорбционного равновесия. О термодинамической устойчивости системы свидетельствует отрицательное значение изменения энергии Гиббса. Близкие значения энергии Гиббса сорбции подтверждают, что монослойное закрепление аминокислоты протекает по одному и тому же механизму.

Таким образом, сравнительный анализ характеристик равновесия сорбции показал, что профилирование поверхности увеличивает сорбционную способность сульфокатионообменной мембраны по отношению к фенилаланину. Основная причина заключается в том, что профилирование мембран приводит к увеличению доли их активной поверхности, занятой зёрнами ионита, общей пористости, и соответственно росту полной обменной емкости и влагосодержания. Показано, что процесс сорбции фенилаланина сопровождается образованием пространственных ассоциативных структур аминокислоты как во внешнем равновесном растворе, так на поверхности и в растворе порового пространства мембраны. Методом динамического рассеяния света и вискозиметрическими измерениями доказана достоверность образования ассоциатов в растворах ароматической аминокислоты. Ассоциация фенилаланина за счет гидрофобных взаимодействий в фазе мембраны подтверждена методом ИКС.

ГЛАВА 4. СОПРЯЖЕННЫЙ ДИФФУЗИОННЫЙ ПЕРЕНОС АМИНОКИСЛОТЫ И МИНЕРАЛЬНОЙ СОЛИ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ДОННАНОВСКОМ ДИАЛИЗЕ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

4.1. Выбор рациональных условий диффузионного массопереноса фенилаланина и хлорида натрия через ионообменные мембраны

Влияние свойств поверхности ионообменных мембран. Модификация мембран, используя профилирование с приданием их поверхности определенного геометрического микрорельефа, является одним из способов интенсификации массопереноса через ионообменные мембраны [149]. При доннановском диффузионном диализе аминокислоты и минеральной соли через сульфокатионообменные мембраны в H^+ форме было установлено, что профилирование поверхности увеличивает скорость массопереноса компонентов в 6-8 раз (рис. 4.1).

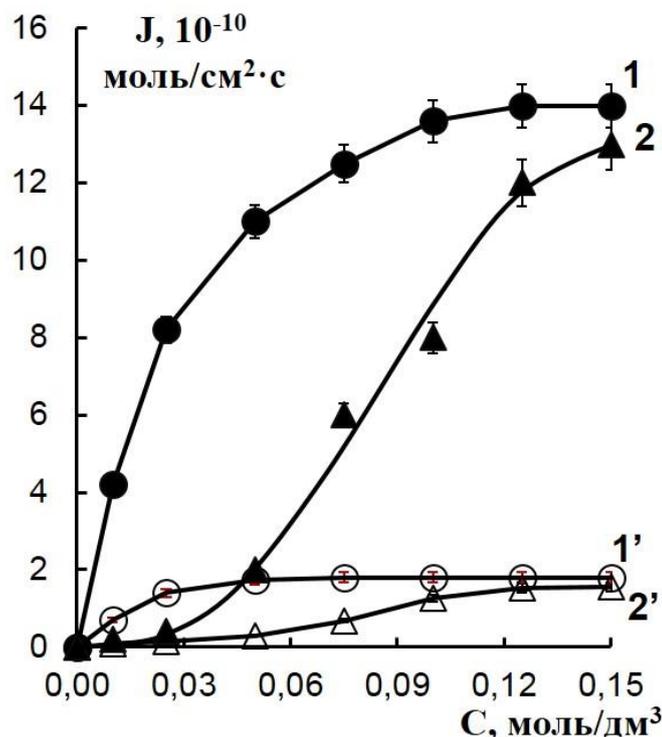


Рис. 4.1. Концентрационная зависимость потоков фенилаланина (1, 1') и хлорида натрия (2, 2') при диффузии индивидуальных растворов через мембрану МК-40 с профилированной (1, 2) и гладкой (1', 2') поверхностью

Мембраны с геометрически неоднородной профилированной поверхностью отличаются улучшенными транспортными характеристиками из-за особенностей микроструктуры с большей долей активной поверхности и пористости по сравнению с имеющими гладкую поверхность (табл. 3.1), а также создает дополнительный механизм доставки вещества к поверхности мембраны за счет формирования на элементах профиля поверхности областей с возвратным движением раствора.

Большое влияние на интенсификацию диффузионного массопереноса оказывает технология профилирования поверхности. При профилировании ионообменных гетерогенных мембран в воздушно-сухом состоянии обнаружен негативный эффект капсулирования, приводящий к снижению доли активной поверхности. Авторами [150, 151] было предложено провести прессование набухших мембран, и установлено, что набухшая мембрана обладает повышенной пластичностью, позволяющей уменьшить температуру прессования ниже температуры текучести полиэтилена и избежать эффекта капсулирования. Преимущество профилирования мембран в набухшем состоянии по сравнению с прессованием в воздушно-сухом состоянии доказано экспериментально при изучении диффузионного переноса фенилаланина и хлорида натрия через сульфокатионообменную мембрану из индивидуальных растворов (рис. 4.2). Увеличение скорости массопереноса компонентов через профилированную в набухшем состоянии мембрану объясняется увеличением доли её активной поверхности и влагосодержания (табл. 4.1).

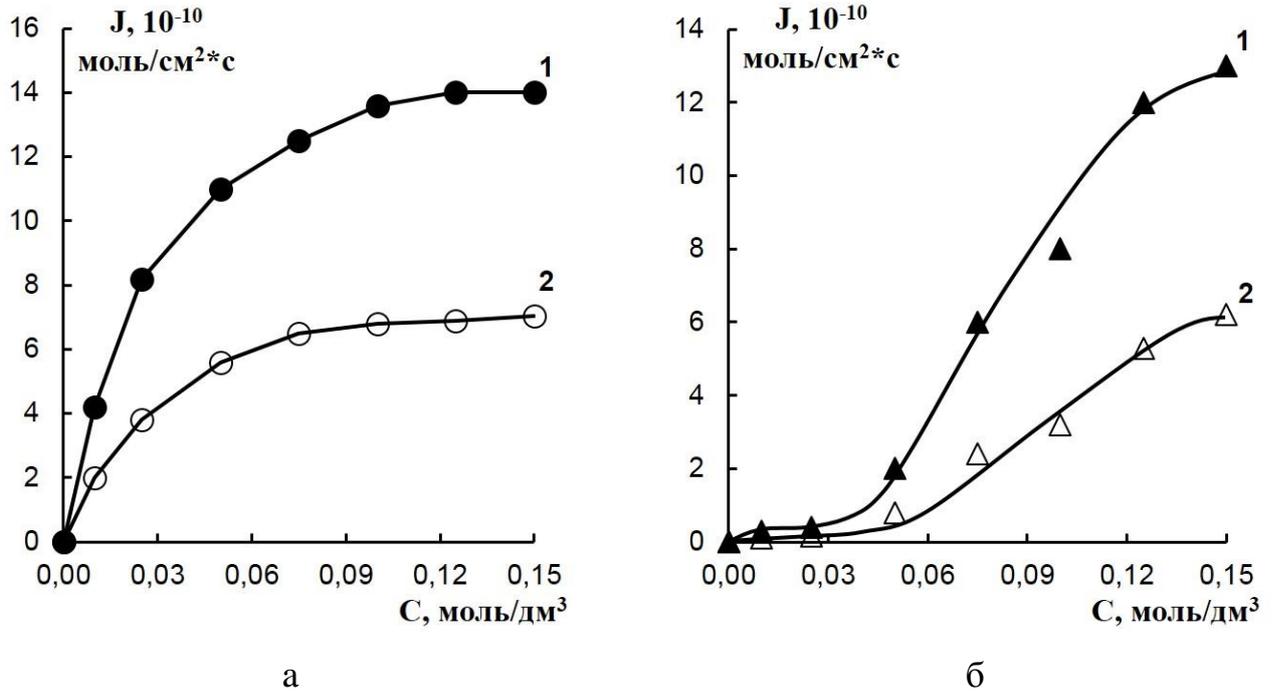


Рис. 4.2. Концентрационные зависимости потоков фенилаланина (а) и хлорида натрия (б) при диффузии через мембрану, профилированную в набухшем (1) и воздушно-сухом (2) состоянии.

Таблица 4.1. Доля активной поверхности и влагосодержание образцов мембраны МК-40 с гладкой поверхностью и профилированной в воздушно-сухом и набухшем состоянии.

Мембрана	Доля ионообменника, %	Влагосодержание, %
МК-40	14,7±0,3	32,6±0,02
МК-40пр воздушно-сухая	11,5±0,3	35,7±0,02
набухшая	31,3±0,3	41,6±0,02

Транспортные свойства ионообменных мембран определяет также природа ионогенных групп и полимерной матрицы. Установлено, что массоперенос аминокислоты через профилированную сульфокатионообменную мембрану МК-40пр в водородной форме более интенсивен по сравнению с анионообменной мембраной смешанной основности МА-40пр в гидроксильной форме (рис. 4.3).

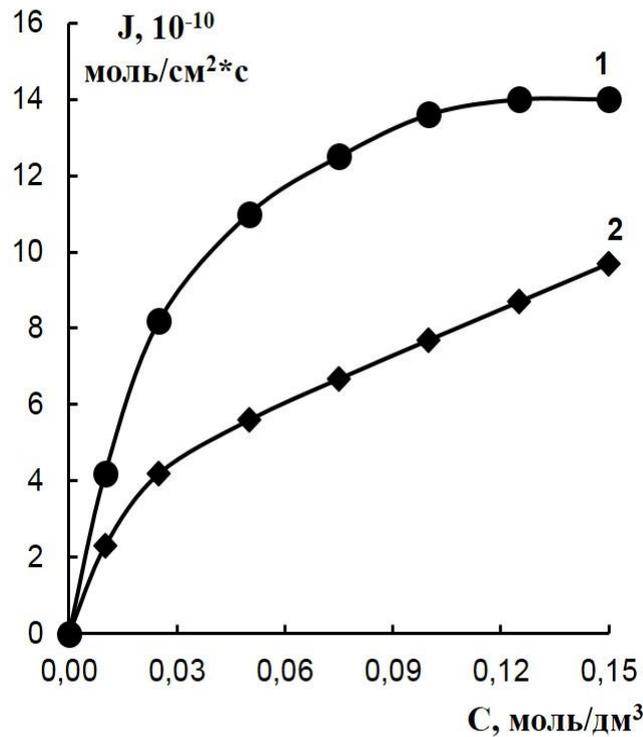


Рис. 4.3. Концентрационная зависимость потоков фенилаланина через профилированные мембраны МК-40пр (1) и МА-40пр (2) при диффузии из индивидуальных растворов.

Гидродинамическая интенсификация. К факторам, определяющим интенсивность массопереноса в диализаторе, относят гидродинамические условия, такие как скорость, режим подачи исследуемого раствора и положение ячейки в гравитационном поле.

Скорость подачи исследуемого раствора определяет длительность процесса и его эффективность. Зависимость коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МК-40пр от скорости пропускания растворов при диффузии фенилаланина из индивидуальных и эквимольных растворов с хлоридом натрия при диализе представлены на рис. 4.4.

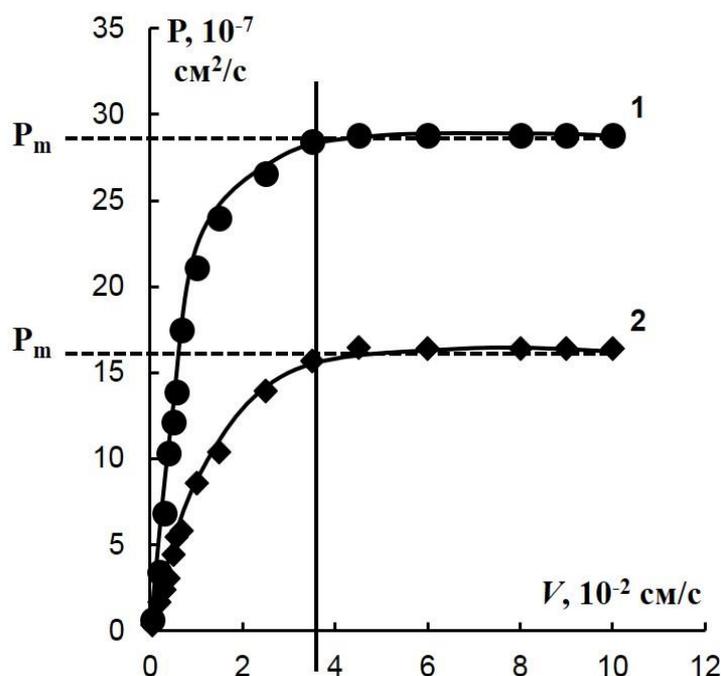
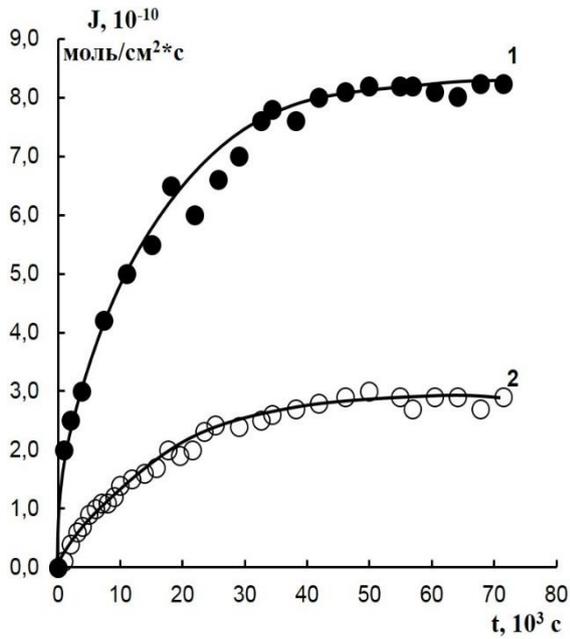


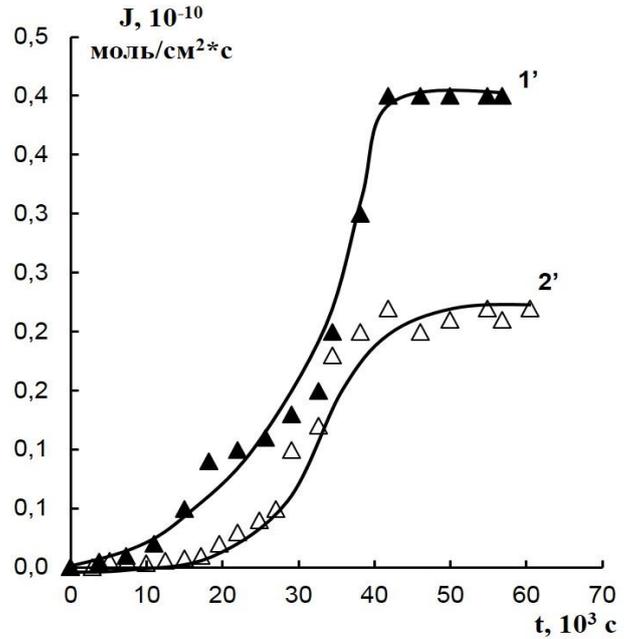
Рис. 4.4. Зависимость коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МК-40пр (H^+) от скорости подачи раствора при диффузии фенилаланина из индивидуального (1) и смешанного эквимолярного (2) раствора с хлоридом натрия при $C_0=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Постоянство коэффициента диффузионной проницаемости с изменением скорости установлено для скоростей подачи раствора фенилаланина $V > 0,03$ см/с. Таким образом, для дальнейших исследований по изучению возможности диализа смешанных растворов аминокислоты и минерального компонента необходимо работать в установленном гидродинамическом режиме. Выбор скоростей подачи растворов в исходную секцию обусловлен необходимостью получения воспроизводимых результатов при контроле изменения концентрации компонентов.

Промышленные диализаторы могут быть спроектированы таким образом, что исходный и принимающий растворы подаются противотоком или однонаправлено. Наилучшие результаты установлены для режима противотока (рис. 4.5).



а



б

Рис. 4.5. Зависимости потоков фенилаланина (а) и хлорида натрия (б) от времени при диффузии через мембрану МК-40пр (H^+) для противоточной (1, 1') и однонаправленной (2, 2') подачи растворов концентрации $C_0=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

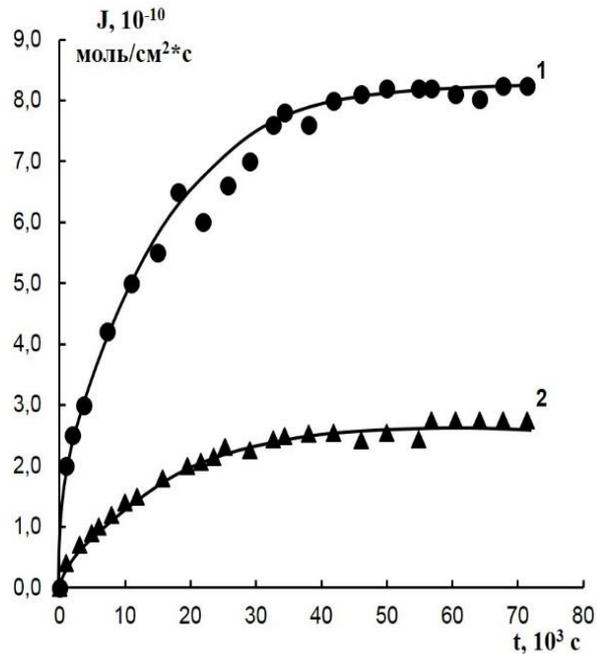


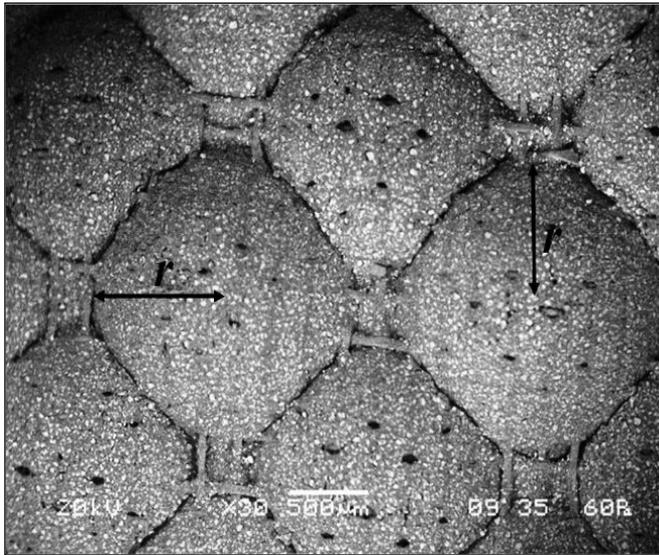
Рис. 4.6. Зависимости потоков фенилаланина (а) и хлорида натрия (б) от времени при диффузии индивидуальных растворов концентрации $C_0=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ через мембрану МК-40пр (H^+) при вертикальном (1) и горизонтальном (2) положении ячейки в гравитационном поле земли.

В работе [28, 71] при обсуждении расчета и работы диализного модуля показано, что высокая эффективность работы диализаторов может быть достигнута при его вертикальном расположении (рис. 4.6) и противоточном режиме используя высокую скорость исходного раствора и низкую - принимающего.

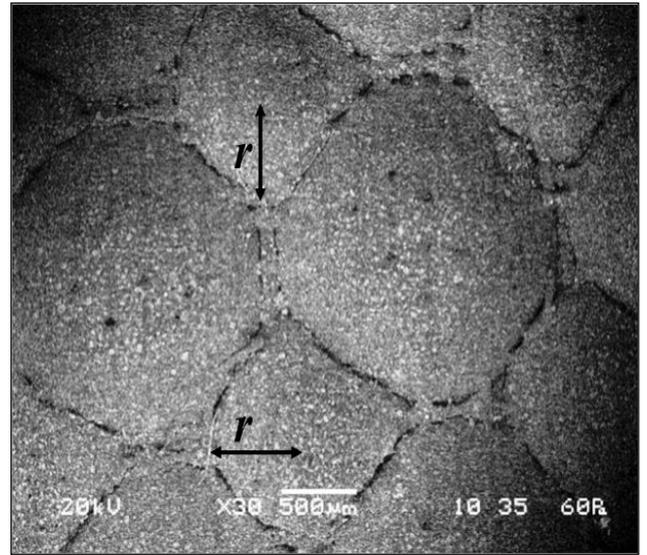
Таким образом, для интенсификации процесса доннановского диффузионного диализа рекомендовано применение профилированных в набухом состоянии сульфокатионообменных мембран, что объясняется особенностью микроструктуры профилированных мембран с большей долей активной поверхности, пористости и влагосодержания по сравнению с мембранами, имеющими гладкую поверхность, а также возможности изменения линий тока движения раствора на элементах профиля поверхности. Выявлено, что использование диализатора при вертикальном расположении ячейки в режиме противотока и скорости подачи раствора выше трёх сотых см/с увеличивает скорость массопереноса компонентов.

4.2. Структурные изменения профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр при диффузии фенилаланина

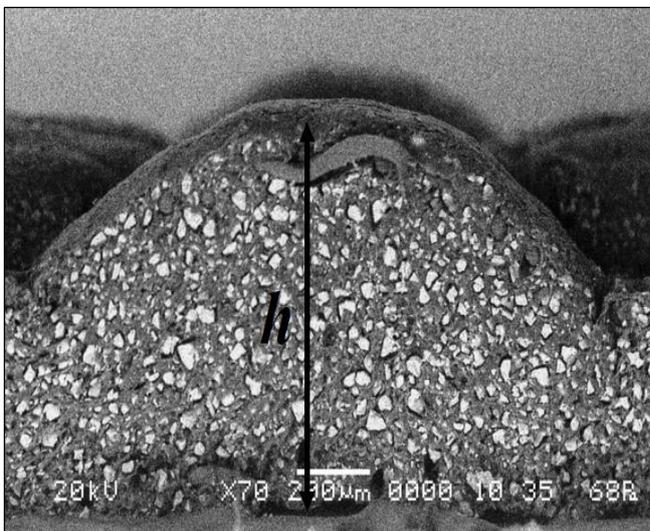
Микроскопический анализ поверхности и объема мембраны МК-40пр при диффузии фенилаланина методом РЭМ. Электронные микрофотографии поверхности и сечения кондиционированного образца мембраны в набухом состоянии до и после контакта с раствором фенилаланина представлены на рис. 4.7.



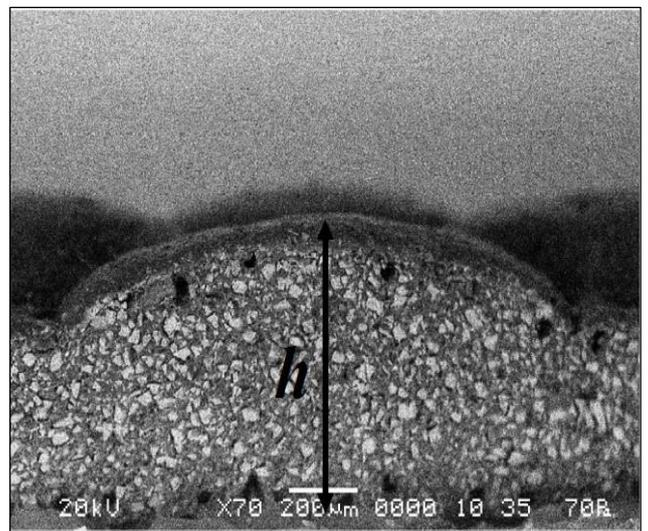
а



б



в



г

Рис. 4.7. РЭМ-изображения поверхности (а, б) и сечения (в, г) профилированной сульфокатионообменной мембраны в набухшем состоянии до (а, в) и после (б, г) диффузии раствора фенилаланина в течение 600 ч; h – высота и r – радиус элементов профиля поверхности мембраны.

Влияние фенилаланина на структуру профилированной мембраны заключается в её уплотнении, проявляющееся в уменьшении как высоты h , так и радиуса r элементов профиля поверхности. До контакта с аминокислотой радиус элемента профиля мембраны составлял $763,8 \cdot 10^{-6}$ м, после – $650,3 \cdot 10^{-6}$ м. Если после контакта с растворами минеральной соли различных концентраций высота

профиля мембраны оставалась практически постоянной, то в растворах фенилаланина средневзвешенное значение высоты профиля мембраны понижается на 12,5 % (рис. 4.8). Дегидратация мембраны после контакта с раствором фенилаланина, проявляющаяся в значительном уменьшении влагосодержания, является одной из причин уплотнения ее структуры. Влагоёмкость кондиционированного образца мембраны до контакта с аминокислотой составляла 41,6 %, после контакта – 22,7 %.

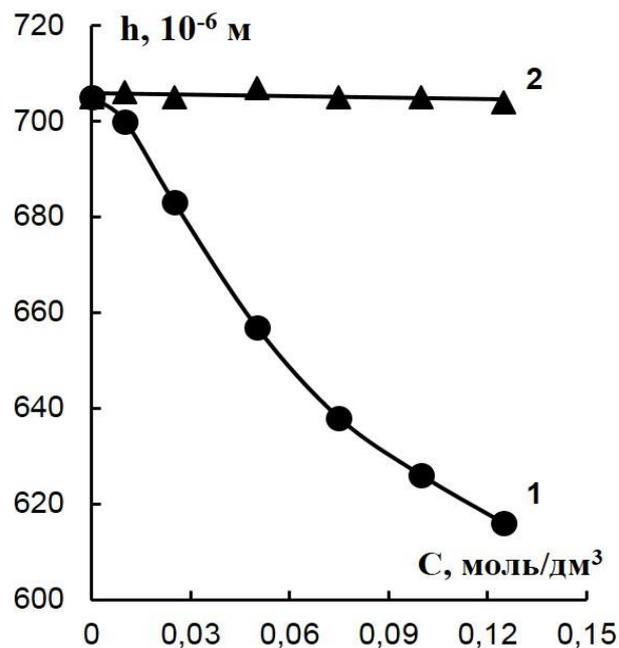
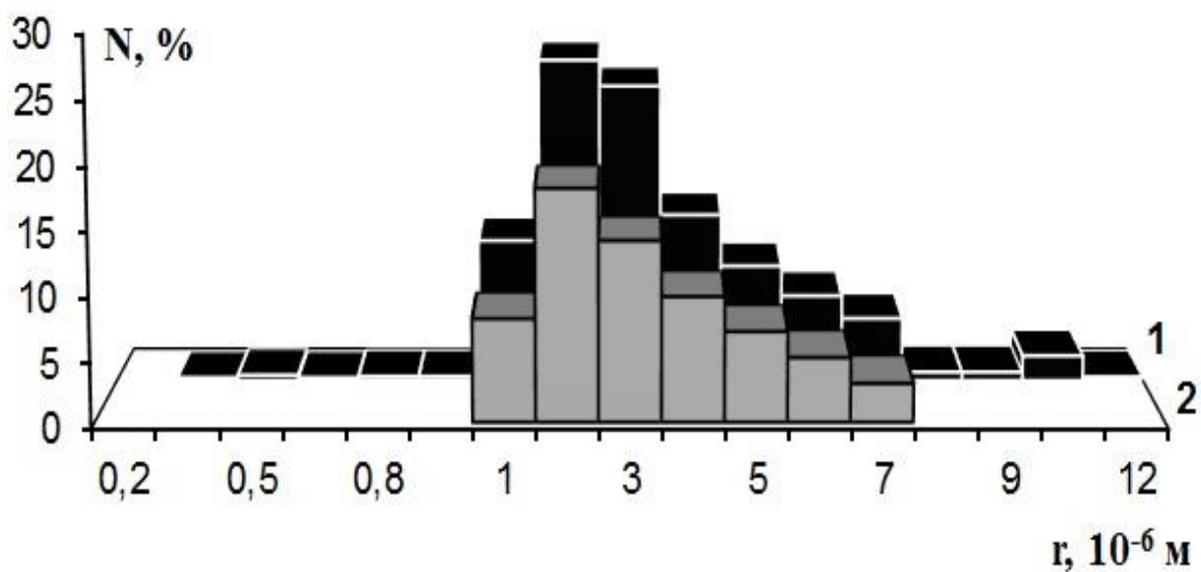
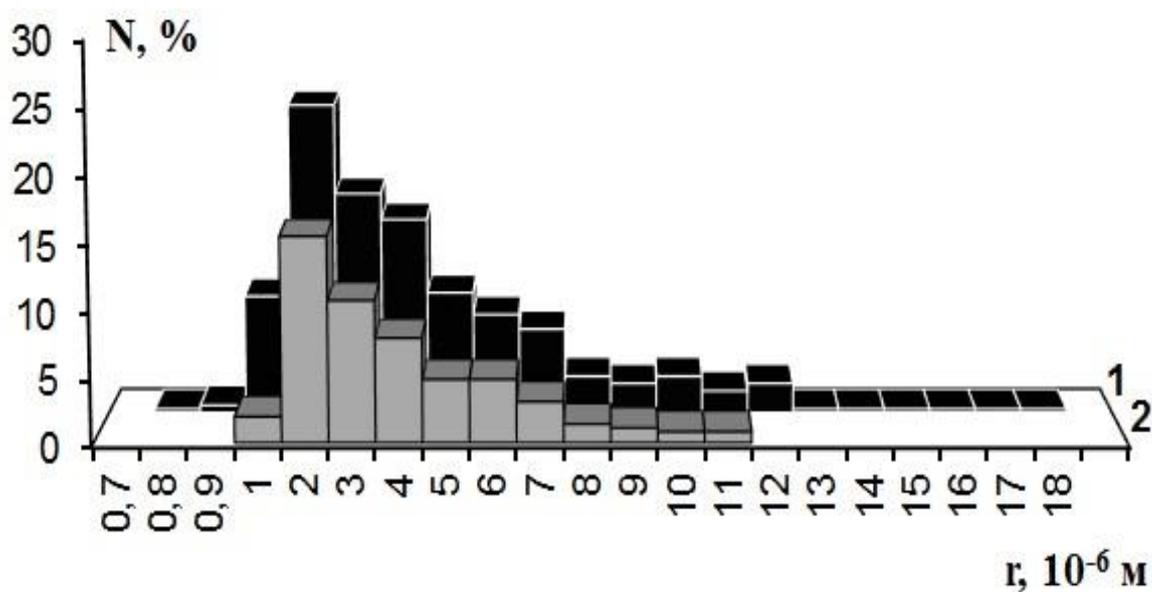


Рис. 4.8. Высота элементов профиля поверхности сульфокатионообменной мембраны в набухшем состоянии после диффузии раствора фенилаланина (1) и хлорида натрия (2) различных концентраций в течение 600 ч.

Анализ гистограмм распределения пор по эффективным средневзвешенным радиусам на поверхности и в объеме профилированной мембраны свидетельствует об уменьшении количества и размеров макропор после контакта с фенилаланином (рис. 4.9). Установлено, что общая пористость поверхностного слоя и объема мембраны после контакта с аминокислотой уменьшается в три раза (табл. 4.2).



а



б

Рис. 4.9. Гистограммы распределения пор по эффективным радиусам на поверхности (а) и в сечении (б) профилированной сульфокатионообменной мембраны до (1) и после (2) диффузии раствора фенилаланина в течении 600 ч. концентрации $C_0=0,15$ М

Таблица 4.2. Доля макропор на поверхности и в объеме набухших образцов мембран МК-40пр.

Образец мембраны	Доля макропор, %		Средневзвешенный радиус пор, мкм	
	поверхность	сечение	поверхность	Сечение
Кондиционированный	8,0±0,06	16,0±0,04	3,47±0,2	4,41±0,2
после контакта с фенилаланином	2,7±0,05	5,7±0,03	2,68±0,3	3,78±0,3

Гистограммы, характеризующие исходную кондиционированную мембрану, имеют широкое распределение радиусов пор по размерам с максимумами в области $2 \cdot 10^{-6}$ м, что свидетельствует о неоднородности как поверхности, так и объема мембран. Более узкое распределение пор по размерам после контакта с фенилаланином свидетельствует о повышении однородности поверхности.

Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности профилированной мембраны при диффузии фенилаланина методом АСМ. Сравнение АСМ-изображений и результаты измерений стандартных амплитудных параметров шероховатости поверхности образцов профилированной мембраны МК-40пр в сухом состоянии до и после контакта с фенилаланином представлены на рис. 4.10. и в табл. 4.3.

Влияние фенилаланина на поверхность приводит к снижению величин всех амплитудных параметров исходной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр. Поверхность мембраны МК-40пр после контакта с фенилаланином становится относительно однородной: шероховатость поверхности R_z соответствует 745,0 нм, а средний масштаб шероховатости R_a – 172,8 нм. Изображение поверхности кондиционированного образца сульфокатионообменной мембраны МК-40пр имеет вид развитой хаотичной структуры с шероховатостью в микрометрическом масштабе: средний масштаб шероховатости выше, чем для мембраны после контакта с фенилаланином, и соответствует 186,4 нм при шероховатости поверхности $R_z=953,1$.

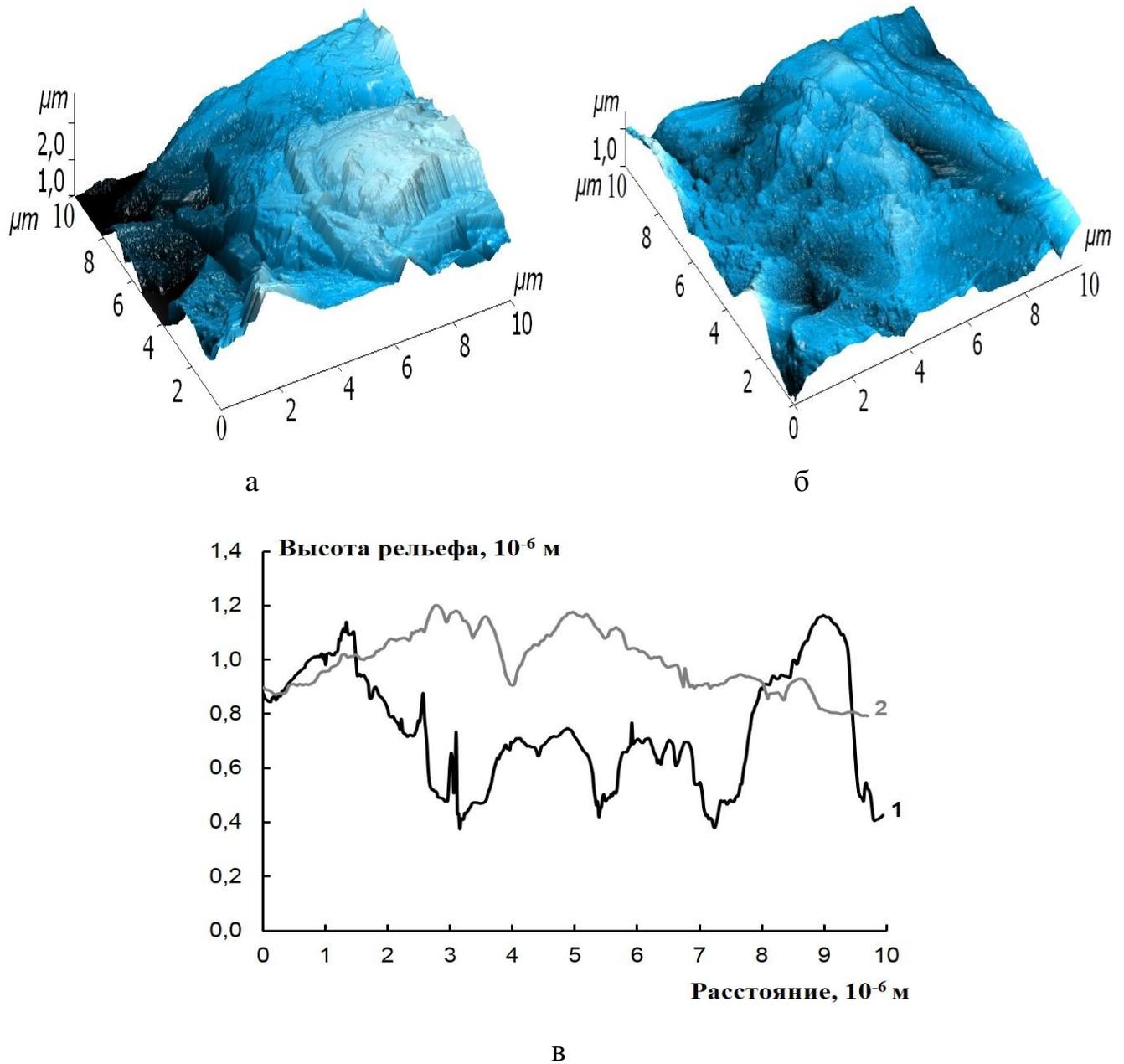


Рис. 4.10. Трехмерное АСМ-изображение поверхности (а, б) и микропрофили (в) профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр до (а, кривая 1) и после (б, кривая 2) контакта с фенилаланином концентрации $C_0=0,15$ М при площади сканирования 10×10 мкм.

Уменьшение шероховатости поверхности профилированной мембраны после контакта с фенилаланином связано с уменьшением размеров крупных пор, вследствие гидрофобизации её поверхности. Авторами работ [208] при оценки влияния сорбции аминокислоты лизина на состояние поверхности гетерогенной сульфокатионообменной мембраны МК-40 с гладкой поверхностью также

установлено уменьшение количества и размеров как крупных дефектов, так и нанопор с повышением однородности поверхности.

Таблица 4.3. Параметры шероховатости поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в воздушно-сухом состоянии при площади сканирования 10×10 мкм².

Образец мембраны	R _y , нм	R _z , нм	R _a , нм	R _q , нм
кондиционированный	1901,7	953,1	186,4	239,5
после контакта с фенилаланином	1487,8	745,0	172,8	217,9

Сопоставление гистограмм плотности распределения по высотам поверхности (рис. 4.11) выявило, что для кондиционированного образца мембраны МК-40пр самая высокая плотность (500) соответствует среднему значению шероховатости $1 \cdot 10^{-6}$ м, а для образца мембраны МК-40пр после контакта с фенилаланином гистограмма характеризуется размытым максимумом с уменьшением среднего значения шероховатости до $0,6 \cdot 10^{-6}$ - $0,8 \cdot 10^{-6}$ м при значении максимальной плотности распределения (500).

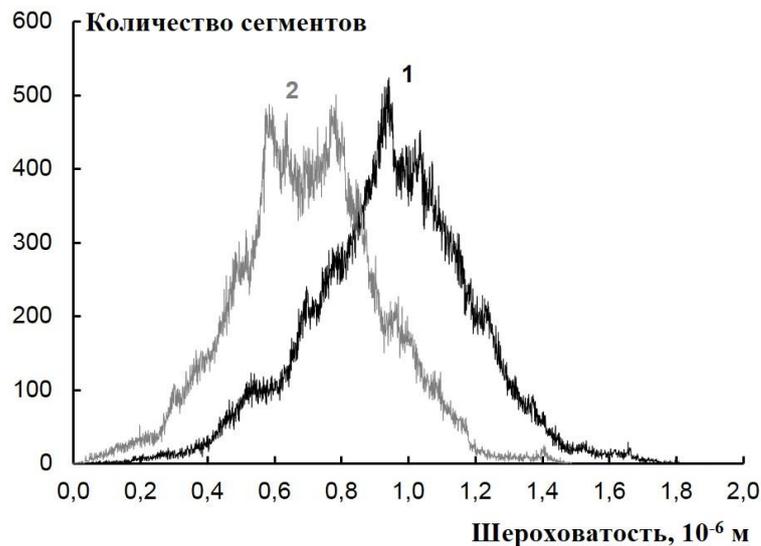


Рис. 4.11. Гистограммы плотности распределения значений высот поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40 до (1) и после (2) контакта с фенилаланином концентрации $C_0=0,15$ М при площади сканирования 10×10 мкм.

Таким образом, визуализированы различия в морфологии поверхности набухших образцов профилированных гетерогенных сульфокатионообменных мембран до и после диффузии раствора фенилаланина. Установлено возрастание однородности поверхности сульфокатионообменной мембраны после контакта с фенилаланином. Влияние фенилаланина на микроструктуру профилированной мембраны приводит к её значительному уплотнению вследствие гидрофобизации и уменьшения влагосодержания, изменения количества и размеров макропор на поверхности и в объеме.

4.3. Сопряженный диффузионный перенос аминокислоты и минерального компонента через сульфокатионообменную профилированную мембрану

Общепринято представление о том, что процессы сорбции и диффузии веществ из многокомпонентных растворов осложняются «интерференцией», т.е. взаимовлиянием [24]. Экспериментальное изучение переноса веществ из многокомпонентных растворов в мембранных системах демонстрирует существование сопряжения движущих сил и потоков. Обычно взаимодействие компонентов раствора с мембраной определяется конкуренцией и ухудшает характеристики разделения веществ. Например, вследствие сопряженного переноса происходит снижение эффективности электромембранного разделения смесей сильных электролитов с неэлектролитами [209] или слабыми электролитами [11]. Данный раздел посвящен изучению сопряженного диффузионного переноса фенилаланина и хлорида натрия из смешанных растворов через профилированную сульфокатионообменную мембрану с целью выявления возможности использования диализа как безреагентного метода их разделения на стадии выделения аминокислоты из промывных вод микробиологического производства.

Изучение сопряженного диффузионного переноса аминокислоты и минеральной соли через профилированную мембрану МК-40пр проводили сравнительным анализом экспериментальных данных по переносу фенилаланина и минеральной соли из индивидуальных и смешанных эквимольных растворов.

Время установления стационарного состояния зависело от природы и концентрации компонентов и составляло 8-15 часов для аминокислоты и 6-12 часов для хлорида натрия (рис. 4.12).

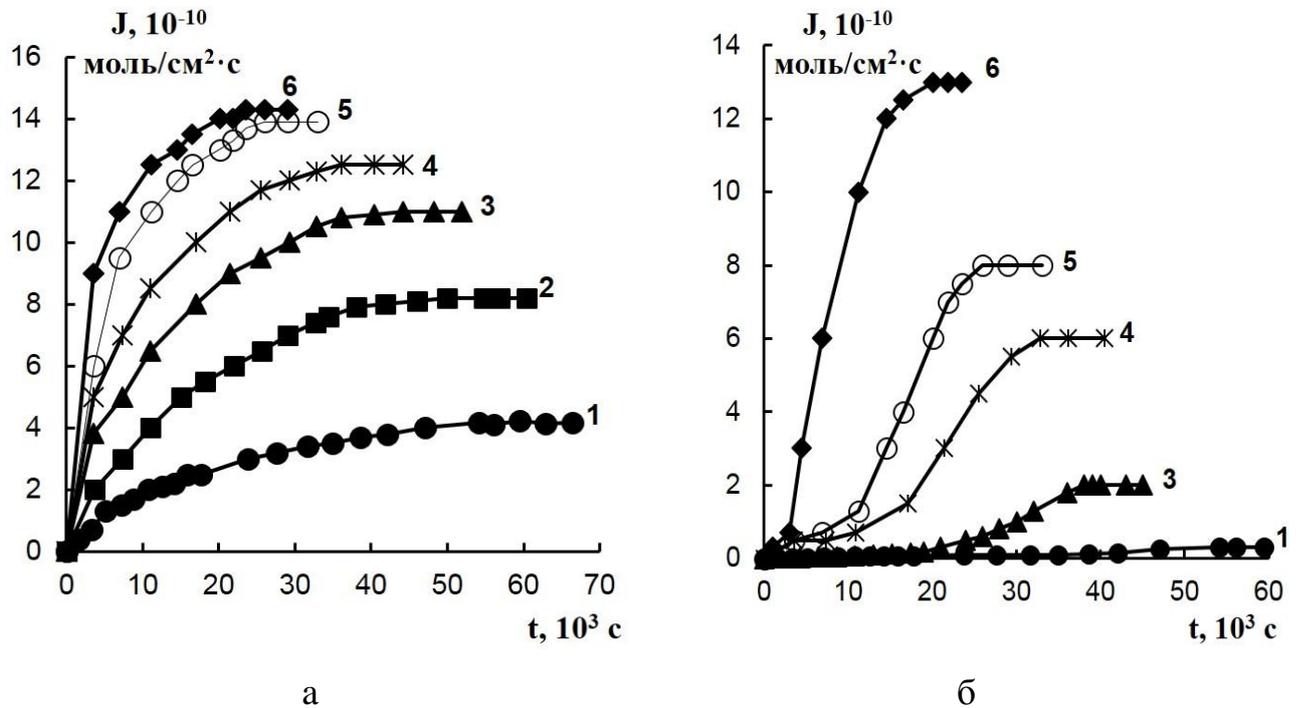


Рис. 4.12. Кинетические кривые диффузионного переноса фенилаланина (а) и хлорида натрия (б) из индивидуальных растворов разных концентраций через профилированную мембрану МК-40пр (H^+) ($V_1=4,5 \cdot 10^{-2}$ см/с, $V_2=5,8 \cdot 10^{-3}$ см/с). Концентрации растворов, моль/дм³: 0,010 (1), 0,025 (2), 0,050 (3), 0,075 (4), 0,100 (5), 0,150 (6).

В области разбавленных растворов стационарный диффузионный поток фенилаланина через сульфокатионообменную мембрану в H^+ форме значительно превышал поток минерального электролита (рис. 4.13) вследствие сочетания переноса фенилаланина с химической реакцией в фазе мембраны (3.1). Протонирование биполярных ионов аминокислоты водородными ионами, находящимися в мембране в качестве противоионов, увеличивает скорость массопереноса, так как образовавшиеся катионы аминокислоты более легко, чем биполярные ионы, диффундируют в фазе мембраны (эффект «облегчённой» диффузии) [13, 14, 16, 17]. Протекание реакции (3.1) в системе с

сульфокатионообменной мембраной МК-40 с гладкой поверхностью и водными растворами фенилаланина подтверждено независимыми методами рН-метрии и ИКС [24], методом лазерно-интерферометрического локального анализа растворов [209, 210].

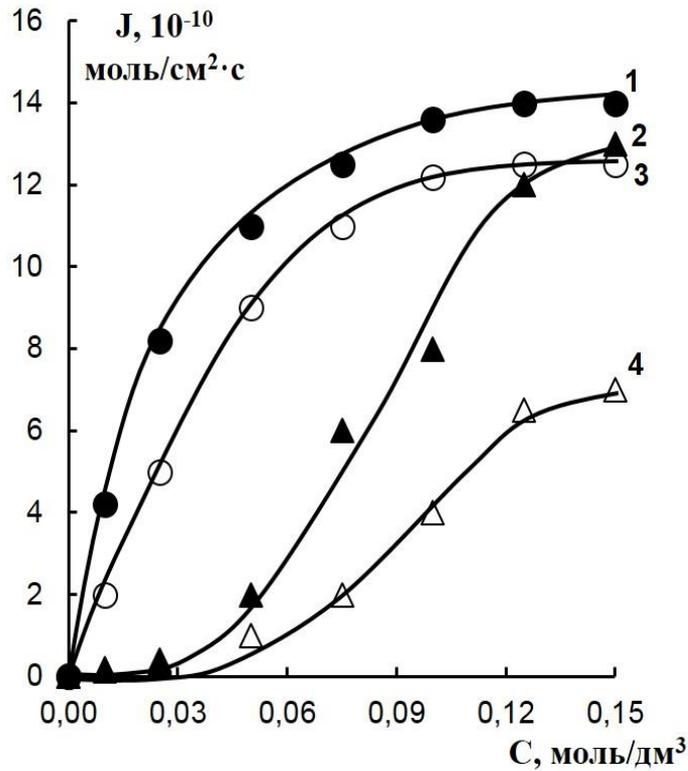


Рис. 4.13. Концентрационная зависимость потоков фенилаланина (1, 3) и хлорида натрия (2, 4) при диализе индивидуальных растворов (1, 2) и эквимольных смесей (3, 4) через профилированную мембрану МК-40пр (H⁺).

Ограничение диффузии электролита по механизму доннановского исключения является причиной низких потоков хлорида натрия через сульфокатионообменную мембрану в области разбавленных растворов [11, 71]. Известно, что при доннановском диффузионном диализе электролита через мембрану возникает эффект Доннана из-за неодинакового распределения ионов [28]. Отрицательные сульфогруппы (фиксированные ионы), закреплённые в матрице мембраны МК-40пр, создают электрический барьер для одноименно заряженных с ними хлоридных ионов (коионов). В силу того, что хлорид-ионы

связаны условием электронейтральности с ионами натрия, общий поток диффузии электролита уменьшается (доннановское исключение).

Для системы, в которой равновесная концентрация противоионов в мембране равна \bar{C} , коионов – $\bar{\bar{C}}$ и фиксированных ионов – Q_0 , условие электронейтральности:

$$\bar{C} = Q_0 + \bar{\bar{C}} \quad (4.1)$$

Согласно уравнению Гиббса-Доннана при равновесии должно соблюдаться условие:

$$\bar{C} \cdot \bar{\bar{C}} = C^2 \quad (4.2)$$

где C – концентрация внешнего раствора. Комбинируя уравнения (4.1) и (4.2) получаем соотношения:

$$\bar{C} = \left[\left(\frac{Q_0}{2} \right)^2 + C^2 \right]^{1/2} + \frac{Q_0}{2}, \quad (4.3)$$

$$\bar{\bar{C}} = \left[\left(\frac{Q_0}{2} \right)^2 + C^2 \right]^{1/2} - \frac{Q_0}{2}, \quad (4.4)$$

Для высоких концентраций фиксированных ионов и низких концентраций электролита, с растворами которого мембрана находится в равновесии, концентрация коионов стремится к нулю, а концентрация противоионов к постоянной величине, равной концентрации фиксированных ионов

$$\lim_{C \rightarrow 0} \bar{\bar{C}} = 0 \quad \lim_{C \rightarrow 0} \bar{C} = Q_0 \quad (4.5)$$

Изменение концентрации ионов в фазе мембраны МК-40пр с ростом концентрации раствора хлорида натрия, рассчитанное по уравнениям (4.3-4.4) показано на рис. 4.14.

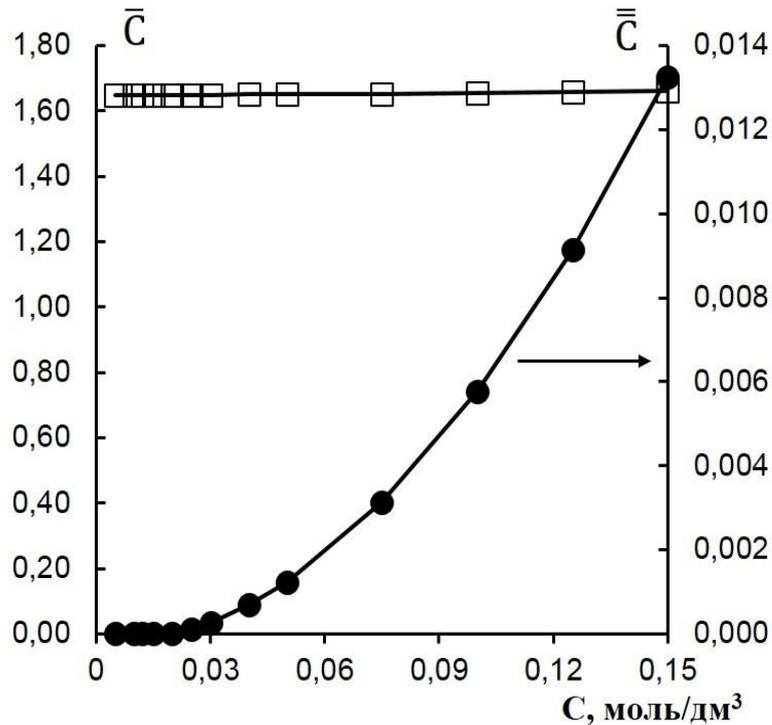


Рис. 4.14. Доннановская зависимость концентраций ионов H^+ и Cl^- в сульфокатионообменной мембране МК-40пр от концентрации равновесного раствора хлорида натрия ($Q_0=1,65$ ммоль/мл, $\bar{C}=[\text{H}^+]$, $\bar{C}=[\text{Cl}^-]$).

С повышением концентрации раствора электролита относительно большое количество одноименных ионов становятся способными переноситься через мембрану и мембрана становится менее селективной. Уменьшение селективности мембраны объясняется ослаблением эффекта доннановского исключения при увеличении концентрации раствора электролита. Учитывая поведение мембраны в растворах разных концентраций электролита является важным рассмотреть диффузионного переноса его предельно разбавленных растворов, поскольку исключается влияние необменно сорбированного электролита.

Выявлен конкурентный характер сопряжения потоков при диффузионном переносе фенилаланина и хлорида натрия из растворов их смеси через катионообменную мембрану. Установлено, что присутствие минеральной соли несколько снижает массоперенос аминокислоты (рис. 4.13). В области растворов низких концентраций вероятной причиной является действие потенциала Доннана на биполярные ионы аминокислоты, что приводит к уменьшению ее потока. В

растворах больших концентраций ($C > 0,03$ моль/дм³) уменьшение массопереноса биполярных ионов аминокислоты через мембрану связано с ростом обменной сорбции минерального электролита и снижением влагосодержания мембран.

Уменьшение массопереноса хлорида натрия в присутствии фенилаланина в растворе через профилированную мембрану объясняется уменьшением набухаемости мембраны при переходе в аминокислотную форму и стерическим затруднением транспорта хлорида натрия вследствие того, что часть противоионов водорода в фазе мембраны заменена образовавшимися вследствие реакции (3.1) катионами аминокислоты большого размера.

Данные диффузионных экспериментов, представленные в виде билогарифмической зависимости потока компонента через мембрану от концентрации исходного раствора, показали, что они имеют линейный вид с коэффициентами корреляции в диапазоне от 0,982 до 0,995 (рис. 4.15).

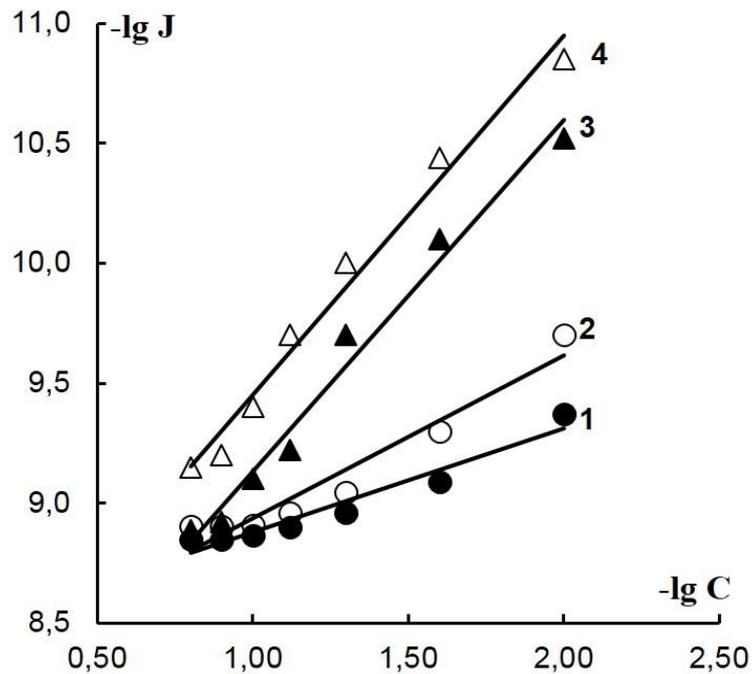


Рис. 4.15. Билогарифмические зависимости диффузионных потоков фенилаланина (1, 2) и хлорида натрия (3, 4) через профилированную мембрану МК-40пр (H^+) от концентрации индивидуальных (1, 3) и смешанных эквимольных (2, 4) растворов.

Прямым линиям в билогарифмических координатах отвечает связь между плотностью потока J и исходной концентрацией C компонентов в виде степенной функции $J=AC^\beta$, где A и β – эмпирические коэффициенты. Полученные из концентрационных билогарифмических зависимостей диффузионных потоков компонентов через мембрану МК-40пр значения коэффициентов A и β представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4. Концентрационная зависимость потоков компонентов $J=AC^\beta$ при диффузии из индивидуальных и смешанных растворов через мембрану МК-40пр.

Вещество	A, 10^{-9}		β	
	индивидуальный раствор	смесь	индивидуальный раствор	смесь
Хлорид натрия	16,0±0,3	11,0±0,3	1,39±0,02	1,49±0,04
Фенилаланин	3,0±0,2	4,0±0,2	0,40±0,01	0,67±0,03

Величина параметра β отражает особенности структурной организации мембран и является характеристикой их неоднородного строения [211]. Случай $\beta > 1$ отвечает возрастающему характеру диффузионной проницаемости мембраны с увеличением концентрации вещества, $\beta < 1$ означает падение диффузионной проницаемости по мере роста концентрации [211]. Полученные значения параметра β свидетельствует о различном характере изменений, происходящих в структурной организации мембран при переходе от электролита к аминокислоте. Величины параметра β для индивидуального раствора соли достаточно близки к экспериментальным данным для случая диффузии хлорида натрия через мембрану МК-40 с гладкой поверхностью: 1,36 [212], 1,25 [213], 1,29 [214]. В отличие от электролита при диффузии аминокислоты параметр β принимает значения меньше единицы (табл. 4.4). Подобные факты известны для анионообменных мембран МА-40 и МА-41 в растворах хлорида натрия, а также для катионообменной мембраны МК-40 в растворах карбонатов и сульфатов натрия [211].

Экспериментальные результаты (рис. 4.16 а) подтверждают известный факт, что для подавляющего большинства растворов солей характерен возрастающий характер диффузионной проницаемости с увеличением концентрации соли [211, 215] из-за уменьшения электростатического вытеснения коионов из фазы мембраны. Причиной уменьшения проницаемости мембраны с ростом концентрации внешнего раствора фенилаланина (рис. 4.16 б) является специфичность состояния алкилароматической аминокислоты в фазе мембраны. Специфичность заключается в образовании достаточно стабильных сложных компактных ассоциативных структур фенилаланина в фазе мембраны (глава 3), оказывающих влияние на структуру поверхности и объёма мембраны и тормозящих диффузионный перенос фенилаланина.

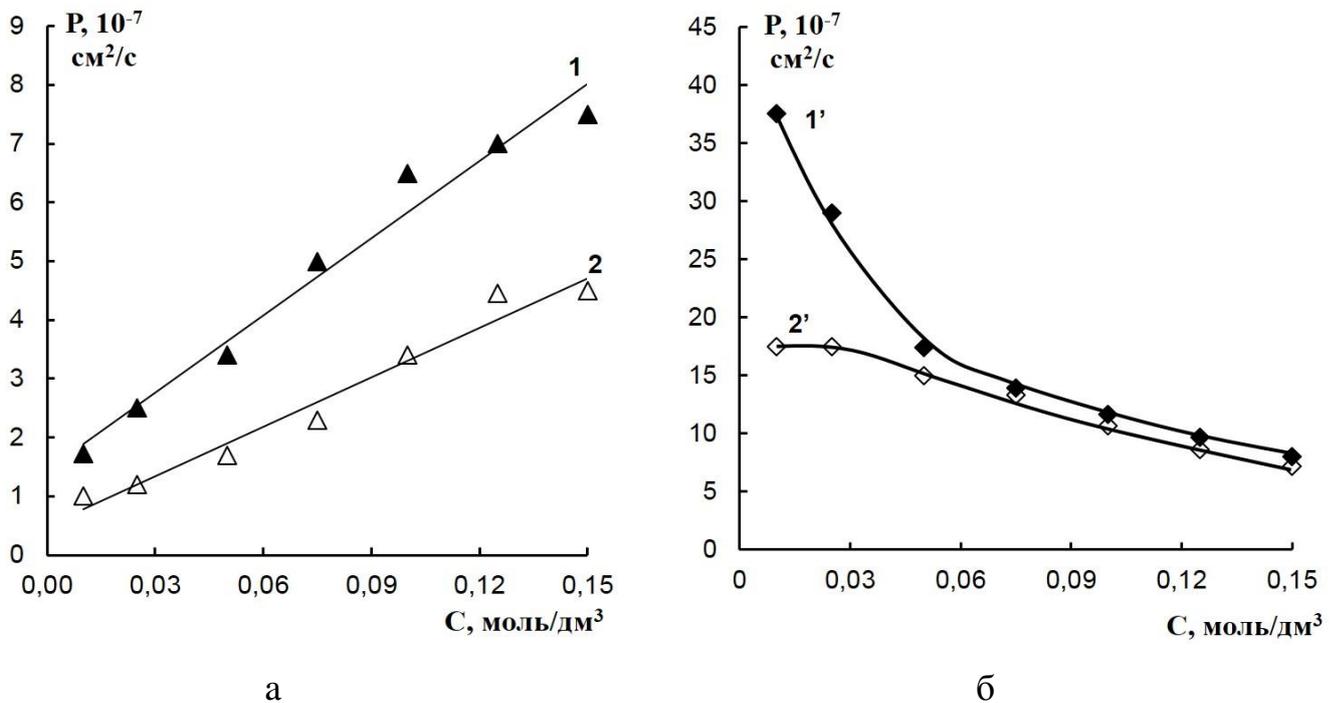


Рис. 4.16. Концентрационная зависимость коэффициента диффузионной проницаемости профилированной мембраны МК-40пр (H^+) при диффузионном диализе индивидуальных (1, 1') и смешанных эквимольных (2, 2') растворов хлорида натрия (а) и фенилаланина (б).

Несмотря на антибатный характер концентрационных зависимостей проницаемости мембраны проницаемость мембраны при диффузионном диализе

аминокислоты имела более высокие значения по сравнению с соответствующими величинами для электролита (рис. 4.16 а). В изученном интервале концентраций данный факт является, прежде всего, следствием доннановского ограничения диффузии электролита, как наиболее сильнодействующего фактора по сравнению с явлением «облегченной диффузии» аминокислоты.

Вследствие различной проницаемости сульфокатионообменной мембраны МК-40пр к компонентам раствора и взаимного влияния их потоков диффундирующие из смешанного раствора фенилаланин и хлорид натрия в пермеате имели различные концентрации. Значительное различие между диффузионными потоками минерального электролита и амфолита через ионообменные мембраны в области разбавленных растворов может быть использовано для их эффективного разделения. На рис. 4.17 представлена концентрационная зависимость фактора разделения S_F фенилаланина и хлорида натрия при доннановском диализе смешанных эквимольных растворов через профилированную мембрану МК-40пр в H^+ форме.

При диализе эквимольных смесей максимальная эффективность разделения наблюдалась для концентраций растворов $C \leq 0,03$ М. В этом диапазоне концентраций ускорение транспорта фенилаланина с участием протонов водорода имело высокие значения, а поток минерального компонента, препятствующий «облегченной диффузии», был ещё мал. Дальнейшее увеличение концентрации компонентов вызывало уменьшение фактора разделения, связанное с тем, что ослаблялся эффект доннановского исключения и наблюдался конкурентный массоперенос аминокислоты и минерального компонента. Следует заметить, что для всего исследуемого диапазона концентраций характерен селективный перенос аминокислоты и коэффициент разделения S_F сохранял значения больше единицы. Расчет фактора разделения подстановкой в выражение (2.21) значений соответствующих концентраций при диффузии компонентов из индивидуальных растворов показал, что сопряжение потоков фенилаланина и хлорида натрия в сульфокатионообменной мембране приводит к менее эффективному разделению веществ.

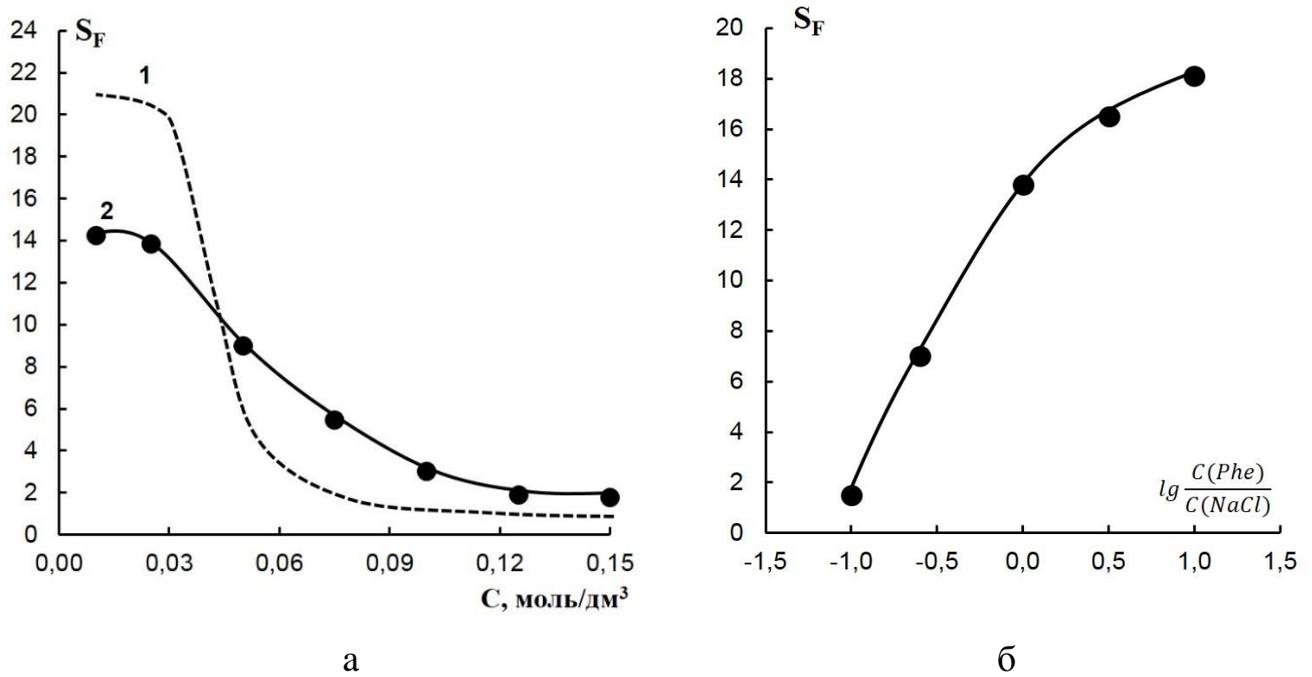


Рис. 4.17. Зависимость фактора разделения S_F от концентрации эквимольных растворов фенилаланина и хлорида натрия (а) и соотношения содержания компонентов в растворе смеси для $C_0(Phe)=0,025$ моль/дм³ (б) при диффузионном диализе через профилированную мембрану МК-40пр (H⁺); без учета сопряжения потоков (1), с учетом сопряжения потоков (2).

Установленная зависимость фактора разделения при диффузионном диализе смеси фенилаланина и хлорида натрия от соотношения концентрации компонентов в исходном растворе показала, что с уменьшением доли электролита в смешанном растворе фактор разделения возрастал: уменьшение концентрации хлорида натрия в сто раз приводит к увеличению коэффициента разделения в десять раз (рис. 4.17 б).

Исходным сырьём для получения аминокислот, помимо хлорида натрия, служат другие добавки: сахара, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 и др. [216-219]. Сравнение экспериментальных данных по переносу фенилаланина через профилированную сульфокатионообменную мембрану из индивидуальных и смешанных эквимольных растворов с дигидрофосфатом калия и хлоридом натрия представлены на рис. 4.18.

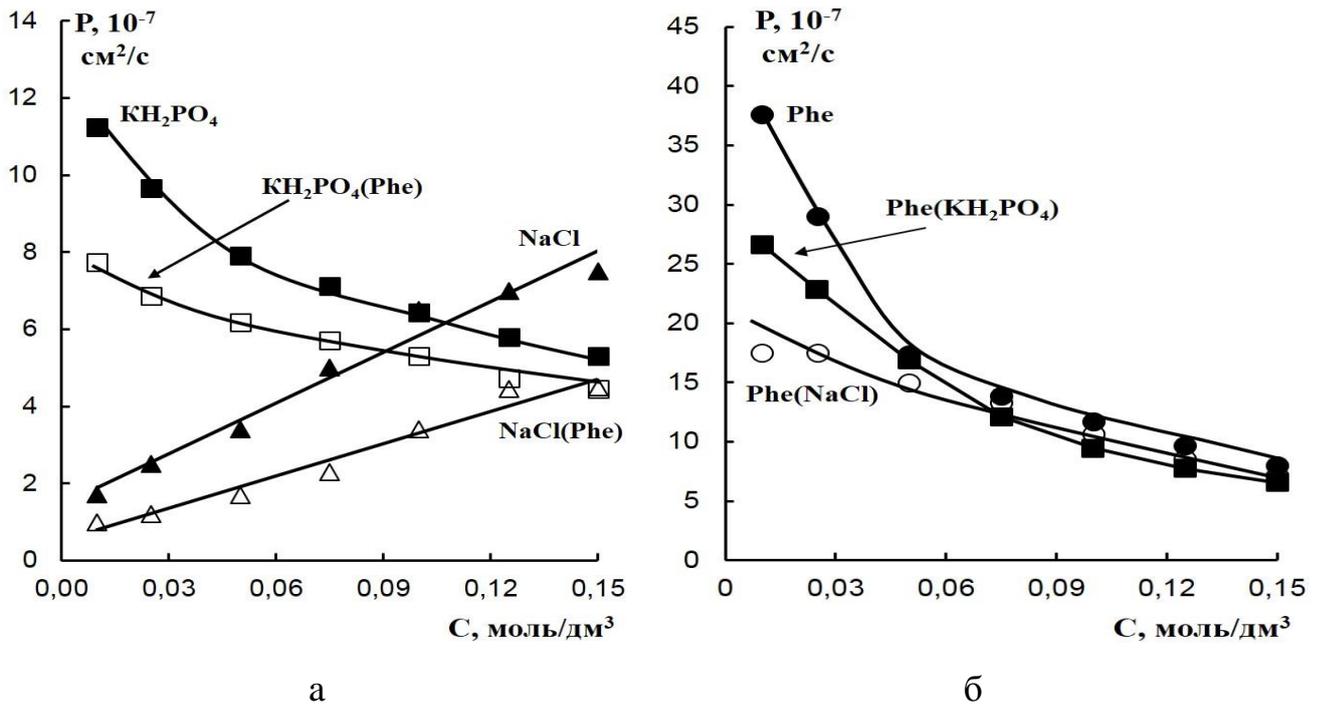


Рис. 4.18. Концентрационные зависимости коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МК-40пр (H^+) в растворах минеральных компонентов (а) и фенилаланина (б). Растворы: индивидуальных NaCl , KH_2PO_4 , Phe компонентов и эквимольных смесей $\text{NaCl}(\text{Phe})$, $\text{Phe}(\text{NaCl})$, $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{Phe})$, $\text{Phe}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$.

В отличие от возрастающего характера коэффициента диффузионной проницаемости сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в растворах сильного электролита NaCl при увеличении концентрации внешних растворов органического (Phe) и минерального (KH_2PO_4) амфолитов установлено снижение проницаемости мембраны. Форма полученных зависимостей для минерального амфолита (KH_2PO_4) сходна с наблюдавшейся Н.Д. Письменской и соавторами [57, 58] при изучении влияния концентрации внешнего раствора дигидрофосфата натрия (NaH_2PO_4) на диффузионную проницаемость анионообменных мембран. Причины наблюдаемого эффекта в растворах дигидрофосфата авторы [58] объясняют расширением пор мембран вследствие внедрения в них сильно гидратированных противоионов минерального амфолита, степень гидратации которых растет с разбавлением раствора; увеличением влагоёмкости;

обогащением гелевой фазы мембраны многозарядными противоионами, которое ведет к росту необменно сорбируемого электролита и сокращению толщины двойного электрического слоя.

Представленные на рис. 4.19 результаты зависимости фактора разделения S_F от концентрации смешанных эквимольных растворов фенилаланина и хлорида натрия (дигидрофосфата калия) при доннановском диализе через ионообменные мембраны МК-40 в водородной форме показали преимущество использования профилированных мембран при разделении аминокислоты и хлорида натрия; большее влияние минерального амфолита на массоперенос фенилаланина по сравнению с минеральной солью; менее эффективное разделение веществ при сопряжении потоков.

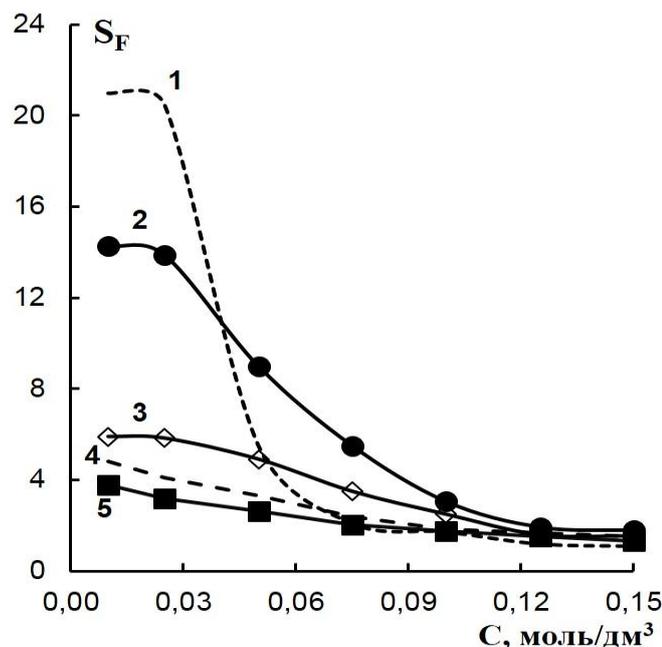


Рис. 4.19. Зависимость фактора разделения от концентрации эквимольных растворов фенилаланина и минеральных солей при диализе через мембрану МК-40 (H^+) с профилированной (1, 2, 4, 5) и гладкой (3) поверхностью. Минеральные соли: NaCl (1, 3), KH_2PO_4 (4, 5); без учета сопряжения потоков (1, 4).

Таким образом, сравнительным анализом экспериментальных данных по диффузионному переносу аминокислоты и минеральной соли из индивидуальных и смешанных растворов через профилированную сульфокатионообменную

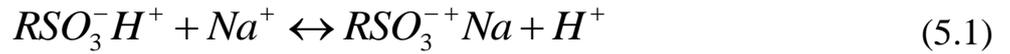
мембрану в водородной форме выявлен конкурентный характер сопряжения потоков, приводящий к уменьшению скорости массопереноса компонентов и снижению их фактора разделения. Установлено, что выделение аминокислоты из смеси с минеральной солью наиболее эффективно из разбавленных растворов, соответствующих оптимальным условиям реализации явлений «облегченной» диффузии аминокислоты и доннановского исключения электролита в сульфокатионообменной мембране. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о возможности развития экологически целесообразных методов доннановского диализа для выделения аминокислот из смеси продуктов микробиологического синтеза.

ГЛАВА 5. ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ РАСТВОРА СМЕСИ ФЕНИЛАЛАНИНА И ХЛОРИДА НАТРИЯ МЕТОДОМ ОБМЕННОГО ДИАЛИЗА

5.1. Селективное извлечение ионов электролита из раствора смеси с аминокислотой обменным диализом с профилированными ионообменными мембранами

Возможность деминерализации водных растворов аминокислоты обменным диализом была проанализирована сравнительным переносом компонентов через профилированные мембраны из индивидуальных растворов хлорида натрия и фенилаланина и их смеси. В отдающую секцию подавались индивидуальные и смешанные растворы хлорида натрия и фенилаланина концентрация которых составляла $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. В исследуемых водных растворах при рН 5,60 содержание фенилаланина в катионной форме составляло 0,095%, в анионной – 0,022% и биполярной – 99,883%. В приёмную секцию подавали растворы соляной кислоты или щелочи разных концентраций.

Влияние кислотности среды принимающего раствора на перенос ионов через профилированные ионообменные мембраны. На рис. 5.1 представлены результаты исследования в виде зависимостей потоков компонентов через сульфокатионообменную мембрану МК-40пр от концентрации соляной кислоты в приёмной секции. Установлено, что в области высоких концентраций кислоты потоки ионов натрия при диализе как индивидуальных, так и смешанных растворов значительно превышали потоки фенилаланина. Уменьшение концентрации соляной кислоты в приёмной секции $C(\text{HCl}) < 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ вызывало инверсию селективности мембраны: поток аминокислоты превышал поток минерального иона. Причиной этого явления являются различия в механизмах транспорта минеральных ионов и амфолитов через сульфокатионообменную мембрану в водородной форме. При обменном диализе растворов минерального компонента между водородными противоионами сульфокатионообменника и катионами металла протекают реакции эквивалентного ионного обмена:



Ионы натрия из исходного раствора переходят через мембрану в принимающий раствор, а ионы водорода кислоты переносятся в противоположном направлении. По существу, принимающий раствор кислоты выполняет функции раствора для регенерации при обычном ионном обмене.

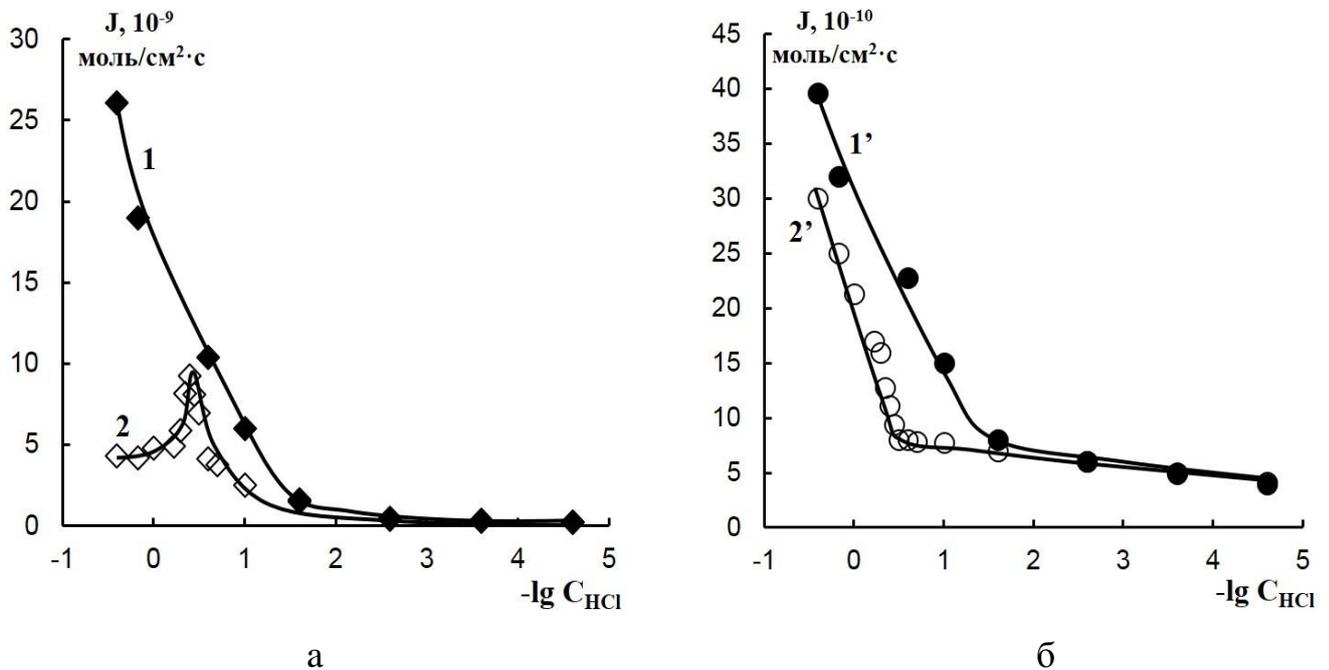


Рис. 5.1. Зависимости потоков ионов натрия (а) и фенилаланина (б) через мембрану МК-40пр при обменном диализе индивидуальных растворов 1, 1' и эквимольных смесей 2, 2' от концентрации соляной кислоты в приёмной секции.

Механизм транспорта фенилаланина через сульфокатионообменную мембрану определяется ионным составом исходного раствора аминокислоты. Находящиеся в растворе катионы фенилаланина могут обмениваться с противоионами водорода мембраны по реакции ионного обмена (3.2), при которой находящиеся в мембране противоионы вытесняются во внешний раствор. Перенос биполярных ионов фенилаланина из нейтральных растворов через сульфокатионообменную мембрану в водородной форме происходит по механизму «облегченной диффузии» [13, 14, 16, 17]. В результате гетерогенной протолитической реакции (3.1) биполярные ионы фенилаланина переходят в

катионную форму в фазе полимера без изменения рН внешнего раствора в результате перехода протона к карбоксильной группе аминокислоты.

В растворе равновесные концентрации различных ионных форм фенилаланина определяются протеканием реакций протолиза:



где Phe^\pm – биполярный ион $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COO}^-$, Phe^+ – катион аминокислоты $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COOH}$, Phe^- – анион аминокислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COO}^-$. Процессы (5.2), (5.3) характеризуются константами диссоциации кислой карбоксильной группы K_1 и основной аминогруппы K_2 :

$$K_1 = \frac{[\text{Phe}^\pm] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Phe}^+]},$$

$$K_2 = \frac{[\text{Phe}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Phe}^\pm]}. \quad (5.4)$$

Величины K_1 и K_2 для фенилаланина равны $10^{-2,59}$ и $10^{-9,24}$, соответственно [78]. Концентрация аминокислоты в растворе, определенная аналитическим методом, равна:

$$C(\text{Phe}) = [\text{Phe}^\pm] + [\text{Phe}^+] + [\text{Phe}^-] \quad (5.5)$$

Установлено, что увеличению концентрации соляной кислоты в приёмной секции от $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ до 2,5 моль/дм³ соответствует установление постоянных значений рН 5,30 и 2,10 в исследуемом растворе. При этом расчет ионного состава водного раствора индивидуальной аминокислоты на основании экспериментальных значений рН в растворе ретентата с учетом выражений (5.4) и (5.5) показал, что содержание катионов фенилаланина в растворе возрастает с 0,40% до 87,10% (табл. 5.1). Перезарядка фенилаланина вследствие протонирования биполярных ионов не только в фазе мембраны, но и в растворе, вызывает значительное увеличение скорости массопереноса вследствие увеличения доли катионной формы аминокислоты, переносимой по механизму ионного обмена.

Таблица 5.1. Содержание ионных форм аминокислоты в растворе ретентата при обменном диализе растворов индивидуального фенилаланина через мембрану МК-40пр.

Принимающий раствор		Раствор ретентата	
pH	$-\lg C_{\text{HCl}}$	pH	Содержание катионов фенилаланина, %
4,85	4,6	5,30	0,40
3,72	3,6	5,10	0,60
2,62	2,6	4,70	3,30
1,93	1,6	4,00	6,30
0,99	0,6	3,20	36,30
0,40	-0,4	2,10	87,10

При обменном диализе смешанных растворов реализуется конкурентный характер взаимодействия потоков компонентов, который в значительной степени приводит к снижению скорости массопереноса ионов натрия по сравнению с фенилаланином (рис. 5.2). Эффект влияния аминокислоты усиливается с ростом концентрации соляной кислоты в приёмной секции. Если при концентрации соляной кислоты 0,3-0,4 моль/дм³ потоки ионов натрия превышают потоки фенилаланина в 10 раз, то при $C(\text{HCl})=2,5$ моль/дм³ скорость массопереноса компонентов практически одинакова. Причина связана с ростом содержания катионной формы аминокислоты за счет снижения pH исходного раствора вследствие переноса ионов водорода из приёмной секции диализатора в раствор ретентата.

На рис. 5.2 показаны зависимости потоков компонентов и показателя кислотности среды в растворе ретентата от концентрации соляной кислоты в приёмной секции при обменном диализе раствора смеси аминокислоты и минерального компонента.

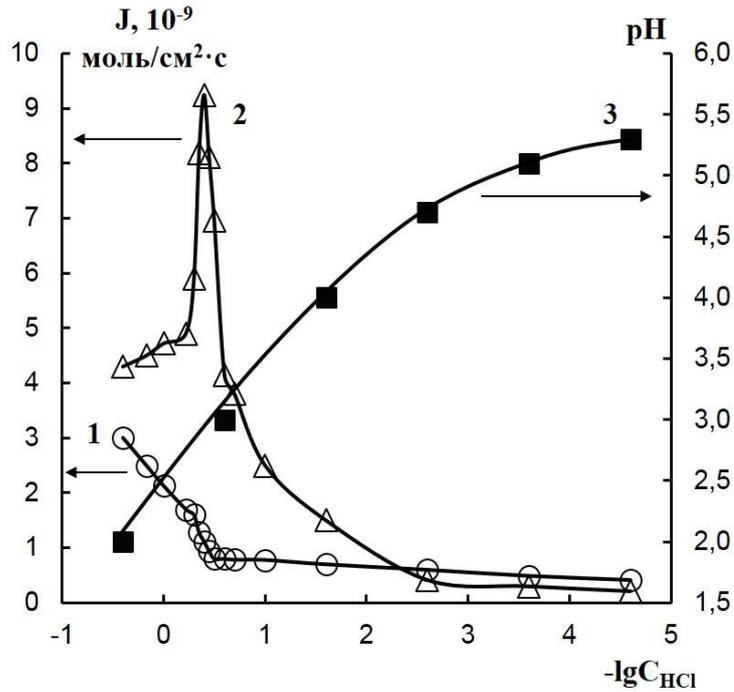


Рис. 5.2. Зависимость потоков фенилаланина (1), ионов натрия (2) через мембрану МК-40пр и pH в растворе ретентата (3) от концентрации соляной кислоты в приёмной секции при обменном диализе раствора смеси аминокислоты и хлорида натрия ($C_0(\text{NaCl})=C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³).

При концентрации соляной кислоты в растворе приёмной секции $4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (pH=2,75), соответствующей в растворе ретентата значению pH=4,70 и содержанию биполярных ионов и катионов фенилаланина 99,24% и 0,75%, соответственно, установлена инверсия селективности мембраны. При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты в приёмной секции до 2,5 моль/дм³ (pH=0,40), соответствующей значению pH 2,10 в растворе ретентата, содержание катионов фенилаланина в растворе возрастает до 87,1%. Таким образом, увеличение кислотности принимающего раствора и, соответственно, раствора ретентата индуцирует дополнительные протолитические реакции биполярных ионов аминокислоты с водородными ионами и интенсифицирует обменную составляющую транспорта фенилаланина через мембрану. К тому же, так как часть противоионов мембраны замещена гидрофобными макрокатионами аминокислоты, то стерический фактор уменьшает доступность ионообменных

групп и приводит к затруднению транспорта ионов натрия. Стерические ограничения также обусловлены образованием на поверхности и в растворе порового пространства катионообменника достаточно стабильных пространственных ассоциатов за счет водородных, дисперсионных связей и межплоскостного π - π взаимодействия (стэкинг-взаимодействия) ароматических колец по схеме рис. 3.9.

Влияние типа мембран. Сравнительный анализ экспериментальных данных по массопереносу ионов электролита и аминокислоты показал большую эффективность процесса с использованием сульфокатионообменной мембраны по сравнению с анионообменной мембраной смешанной основности МА-40пр (рис. 5.3).

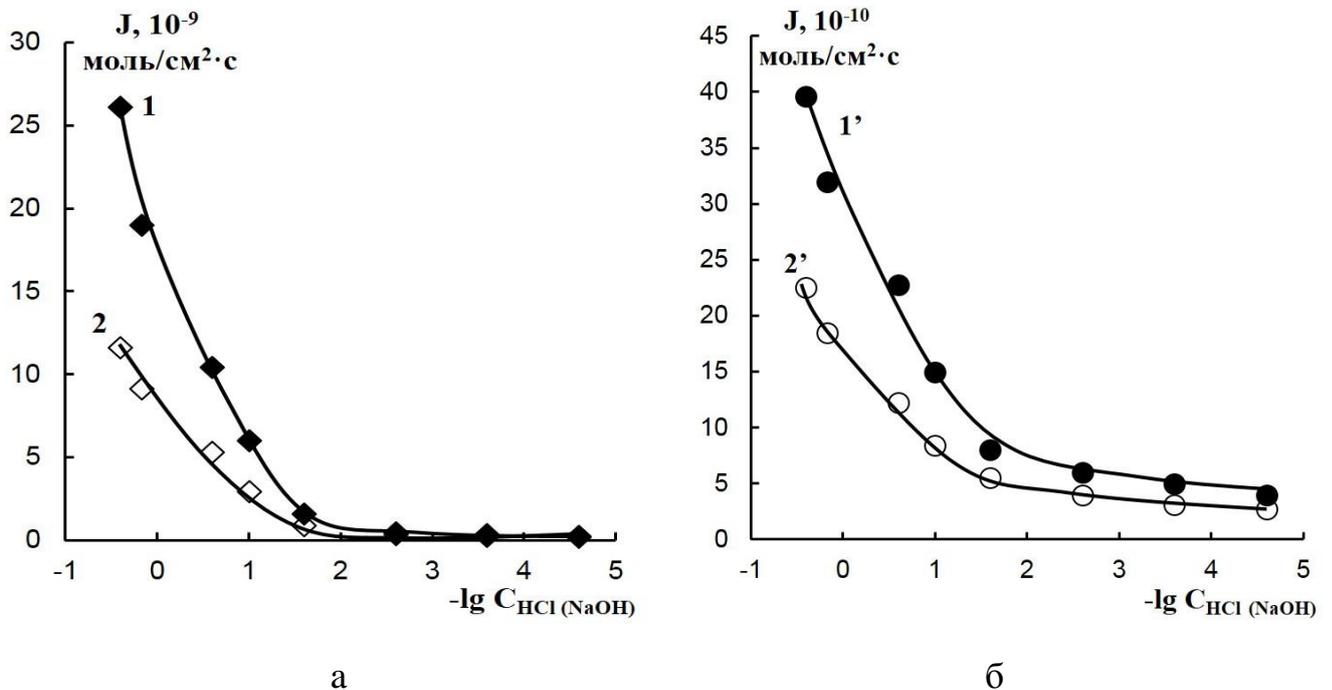


Рис. 5.3. Зависимости потоков минеральных ионов (а) и фенилаланина (б) через мембраны МК-40пр (1, 1') и МА-40пр (2, 2') от концентрации кислоты (щелочи) в принимающем растворе при обменном диализе индивидуальных растворов хлорида натрия и фенилаланина. Потоки минеральных ионов: натрий (1), хлорид-ионы (2).

Меньшее количество перенесенной аминокислоты через анионообменную мембрану по сравнению с катионообменной связано с меньшим содержанием в ретентате анионов фенилаланина, чем катионов при выбранных концентрациях щелочи (табл. 5.1 и 5.2). Так, в диапазоне концентраций соляной кислоты и щелочи от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до 2,5 моль/дм³ содержание катионов и анионов фенилаланина в растворе ретентата составляли 0,40% и 87,10%, 0,04% и 36,53% соответственно.

Таблица 5.2. Содержание ионных форм аминокислоты в растворе ретентата при обменном диализе растворов индивидуального фенилаланина через мембрану МА-40пр.

Принимающий раствор		Раствор ретентата	
pH	$-\lg C_{\text{NaOH}}$	pH	Содержание анионов фенилаланина, %
6,78	4,6	5,80	0,04
8,90	3,6	5,89	0,05
11,21	2,6	6,10	0,07
12,53	1,6	7,10	0,72
12,62	0,6	8,10	6,75
13,05	-0,4	9,00	36,53

Так как при обменном диализе перенос минеральных ионов определяет эквивалентный ионный обмен, являющийся диффузионным процессом, то скорость его зависит от подвижности противоионов [12]. Известные величины удельной электропроводности профилированных мембран [151, 220] позволяют рассчитать коэффициенты диффузии \bar{D}_i индивидуальных ионов электролита в мембране по уравнению Нернста-Эйнштейна [1, 221]:

$$\bar{D}_i = \frac{\bar{k}RT}{Q_0 F^2} \quad (5.6)$$

где \bar{k} – удельная электропроводность мембраны, См/м; F – число Фарадея, 96484,56 Кл/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,3144621 Дж/(моль·К); T – температура, К; Q₀ – полная обменная емкость мембраны, ммоль/г.

Большой трансмембранный перенос катионов по сравнению с анионами подтверждают величины рассчитанных коэффициентов диффузии противоионов в мембранах (табл. 5.3).

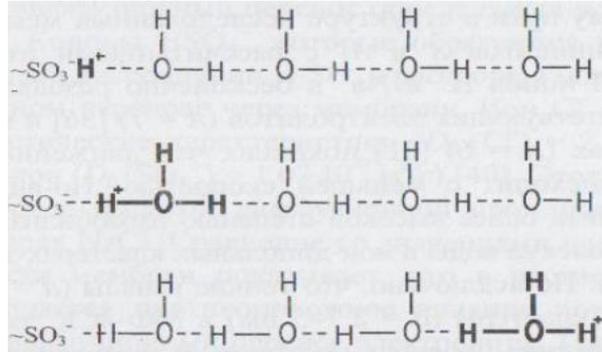
Таблица 5.3. Кинетические характеристики гетерогенных ионообменных мембран

Мембрана	Q ₀ , ммоль/г [165]	W, % [165]	$\bar{k}_{изо}$, См/м [165]	C _{изо} , моль/дм ³ [165]	\bar{D}_i , 10 ⁻¹¹ м ² /с
МК-40пр	1,46	41,6	0,49	0,053	7,88
МА-40пр	2,39	44,1	0,30	0,032	3,03
МК-40	1,56	32,6	0,46	0,047	6,92
МА-40	2,43	37,2	0,26	0,027	2,60

В работах [12, 135, 136] факт большей скорости переноса через гетерогенные (МКК-1) и гомогенные (СМХ) катионообменные мембраны по сравнению с гетерогенными (МАК-2) и гомогенными (АМХ) анионообменными мембранами также объясняется различной подвижностью в них индивидуальных ионов: $\bar{D}_{Na^+}^{МКК-1} = 6,16 \cdot 10^{-11}$, $\bar{D}_{Cl^-}^{МАК-2} = 2,21 \cdot 10^{-11}$ м²/с; $\bar{D}_{Na^+}^{СМХ} = 3,60 \cdot 10^{-11}$, $\bar{D}_{Cl^-}^{АМХ} = 2,50 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Гетерогенная и гомогенная катионообменные мембраны МКК-1 и СМХ содержат сильнокислотные сульфогруппы, гетерогенная анионообменная мембрана МАК-2 – сильноосновные триэтиламиногруппы. Гомогенная же анионообменная мембрана АМХ состоит из сополимера стирола и дивинилбензола, который содержит четвертичные амины в качестве фиксированных групп.

При рассмотрении сравнительной избирательности ионов гетерогенными катионо- (МК-40) и анионообменной (МА-40) мембранами авторы [221, 222]

обнаружили максимальную подвижность иона водорода по сравнению с гидроксид-ионом за счет прототропной проводимости, которая заключается в переносе протонов от одних к другим молекулам воды. Эфетный механизм перемещения ионов H^+ вдоль цепей ориентированных молекул воды представлен на схеме [145 С. 97, 223]



В работе В.А. Шапошника [221] при рассмотрении селективности анионитов и подвижность противоионов в анионообменных мембранах отмечено, что анионообменная мембрана МА-40 содержит бензилтриметиламмония, который отличается большим размером и отсутствием гидратации, а также вторичные и третичные аминогруппы, увеличивающие селективность мембраны по отношению к гидроксильным ионам и снижающие их подвижность.

При рассмотрении процесса диффузии выделяют предельные случаи, называемые лимитирующими стадиями [71], определяющими скорость процесса, которая выражается как отношение проницаемости диффузионного слоя к проницаемости мембраны (относительное диффузионное сопротивление мембраны r_d):

$$r_d = \frac{DCd}{\overline{DC}\delta} = \frac{Dd}{P\delta},$$

(5.7)

где D и \overline{D} – коэффициент диффузии вещества в растворе и мембране, $см^2/с$; P – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны, $см^2/с$; d – толщина мембраны, $см$; δ – толщина диффузионного пограничного слоя в растворе на границе с мембраной, $см$.

Принято считать [12], что при реализации внешнедиффузионного типа кинетики $r_d < 2$, при внутريدиффузионном – $r_d > 2$. Вклад каждого типа кинетики (внутренней или внешней) зависит от многих факторов и регулируется изменением скорости подачи, концентрации или интенсивности перемешивания раствора. Чаще всего на практике встречается внутريدиффузионная кинетика, по сравнению с внешнедиффузионной.

Для оценки типа кинетики процесса обменного диализа толщину диффузионного пограничного слоя δ_N в прилегающем к исследуемой мембране растворе рассчитывают с учетом скорости потока раствора по уравнению Левека [1, 6]:

$$\delta_N = 0,68 \left(\frac{Dlh}{\bar{V}} \right)^{1/3}, \quad (5.8)$$

где l – координата по направлению подачи раствора, см; h – межмембранное расстояние, см; D – коэффициент диффузии вещества, м²/с; \bar{V} – средняя линейная скорость потока раствора, см/с. Рассчитанные толщины диффузионного пограничного слоя δ_N при диффузии фенилаланина и хлорида натрия составили $5,4 \cdot 10^{-2}$ и $6,7 \cdot 10^{-2}$ см, соответственно.

В работе [20] получены экспериментальные значения толщины диффузионного слоя Нернста δ_N на границе с мембраной МК-40 по направлению подачи раствора фенилаланина, равной $1/2$ высоты мембранного канала (рис. 5.4).

Для выбранных условий диализа величина δ_N составляла $1,5 \cdot 10^{-2}$ см. Однако, следует учесть, что профилирование поверхности мембраны снимает диффузионные ограничения на массоперенос, так как происходит прерывание диффузионного слоя по высоте мембранного канала, т.е. скачкообразное изменение толщины диффузионного пограничного слоя у поверхности с ионообменной мембраной [6]. В связи с тем, что информация о толщине диффузионного пограничного слоя в растворе фенилаланина на границе с профилированной мембраной МК-40 отсутствует, то с учетом рассчитанных по

(5.8) и экспериментальных [20] значений δ_N при оценке относительного диффузионного сопротивления использовалась величина 10^{-2} см.

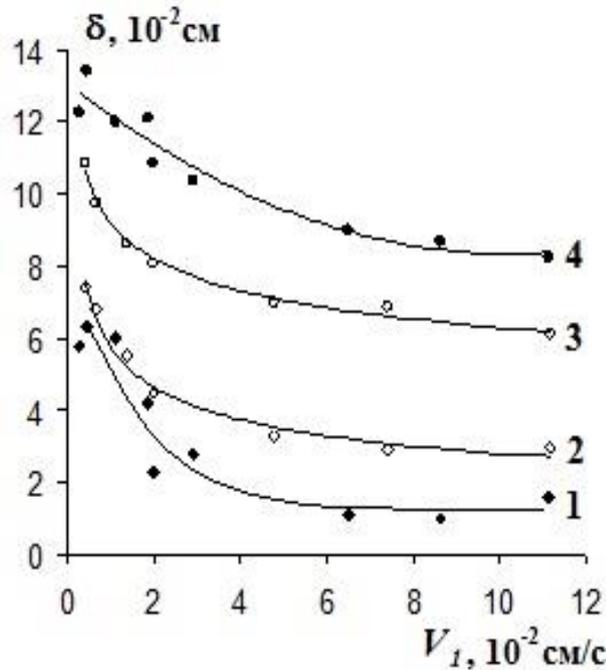


Рис. 5.4. Зависимость нернстовской (1, 2) и реальной (3, 4) толщин диффузионного пограничного слоя при диффузии фенилаланина через мембрану МК-40 в H^+ (1, 4) и Na^+ (2, 3) формах на от скорости подачи исходного раствора аминокислоты ($C=0,0200$ моль/дм³, $V_2=5,8 \cdot 10^{-3}$ см/с, $z=2,5$ см) [20].

Полученные величины относительного диффузионного сопротивления катионо- и анионообменной мембран при обменном диализе растворов индивидуальных компонентов представлены на рис. 5.5. В исследуемом диапазоне кислотности принимающего раствора полученные результаты свидетельствуют о реализации в растворах фенилаланина только внутридиффузионного типа кинетики. Величины относительного диффузионного сопротивления мембран в растворах хлорида натрия при высокой кислотности среды принимающего раствора ($pH < 0,95$) были выше для анионообменной мембраны и свидетельствовали о возможности реализации внешнедиффузионного типа кинетики.

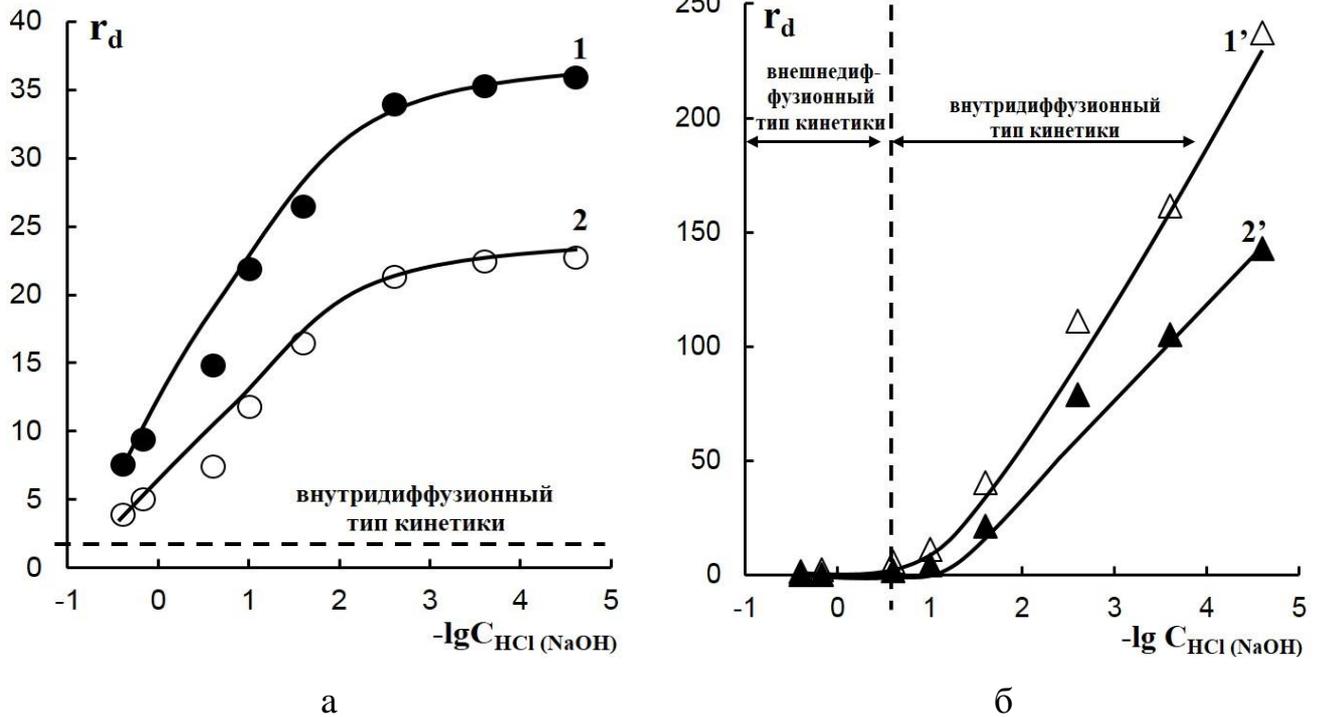


Рис. 5.5. Зависимость относительного диффузионного сопротивления мембран МА-40пр (1, 1') и МК-40пр (2, 2') от концентрации кислоты (щелочи) в принимающем растворе при обменном диализе растворов фенилаланина (а) и хлорида натрия (б).

При реализации внутридиффузионного типа кинетики согласно [135] поток взаимодействия пропорционален общей концентрации противоионов и, следовательно (так как $\bar{C} \approx Q_0$), приблизительно пропорционален концентрации фиксированных ионов и обратно пропорционален толщине мембраны.

Рассчитанные по уравнению (1.37) величины коэффициентов взаимодействия ионов при обменном диализе раствора хлорида натрия через мембраны МК-40пр и МА-40пр в водородной и гидроксильной формах, соответственно, представлены на рис. 5.6.

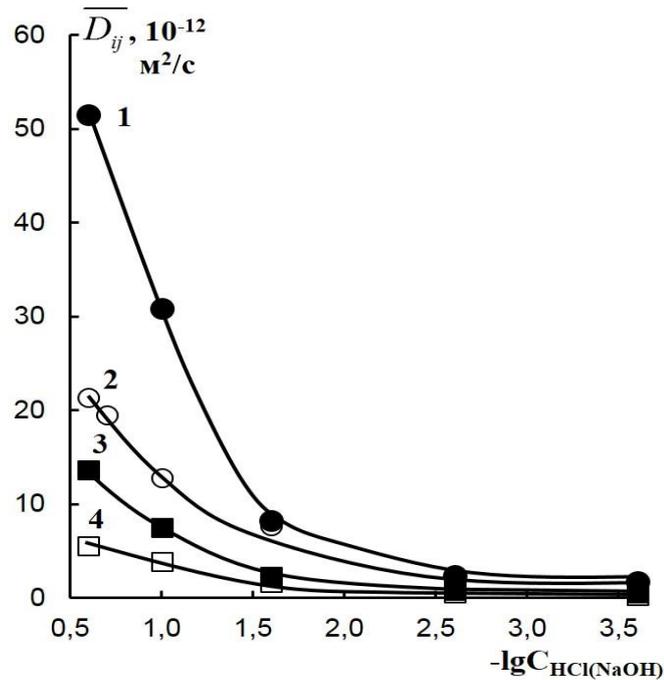


Рис. 5.6. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии ионов натрия и водорода (1, 2) и хлорид- и гидроксид-ионов (3, 4) от концентрации кислоты (щелочи) в принимающем растворе при обменном диализе индивидуального раствора хлорида натрия (1, 3) и смешанного эквимольного с фенилаланином (2, 4) $C_0(\text{NaCl})=C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ через мембраны МК-40пр (1, 2) и МА-40пр (3, 4).

Коэффициент взаимодиффузии в фазе мембраны определяется в основном коэффициентом диффузии иона, содержащегося в данной фазе в меньшей концентрации [12]. Во всем диапазоне концентраций кислоты (щелочи) принимающего раствора величины коэффициентов взаимодиффузии ионов натрия и водорода через катионообменную мембрану были выше коэффициентов взаимодиффузии хлорид- и гидроксид-ионов через анионообменную, что является причиной меньшего массопереноса анионов.

Влияние кислотности принимающего раствора на селективность выделения минеральных ионов. Селективность выделения минеральных ионов из растворов с аминокислотой методом обменного диализа оценивали по величинам степени выделения и фактора разделения. Для выявления условий, обеспечивающих селективность процесса, было изучено влияние концентрации

соляной кислоты в принимающем растворе на степень выделения ионов натрия через мембрану в водородной форме. Степень выделения ионов металла f рассчитывали согласно [71]:

$$f = \frac{C_2(\text{Na})}{C_1(\text{Na})} \cdot \frac{V_2}{V_1}, \quad (5.9)$$

где $C(\text{Na})$ – концентрация ионов натрия, моль/дм³; V – объемная скорость подачи раствора, дм³/с; индексы 1 и 2 относятся соответственно к исходному и принимающему раствору.

Для идеальной катионообменной мембраны минимальное количество кислоты, требуемое для обеспечения заданной степени выделения иона металла f (5.9), может быть рассчитано согласно [81, С. 170]:

$$\frac{W(\text{H}^+)_2}{W(\text{Na}^+)_1} = \frac{f}{\beta} \left[\left(\frac{f}{1-f} \right)^\beta \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\beta} + 1 \right], \quad (5.10)$$

где $W=C \cdot V$ – скорость мольного потока компонента, моль/с; C – концентрация, моль/дм³; V – объемная скорость подачи раствора, дм³/с; β – отношение зарядов ионов металла и водорода; индексы 1 и 2 относятся соответственно к исходному и принимающему раствору. Например, при скорости подачи исходного раствора $V_1=4,86 \cdot 10^{-5}$ дм³/с ($V_1=4,86 \cdot 10^{-2}$ см³/с) и кислоты $V_2=5,9 \cdot 10^{-6}$ дм³/с ($V_2=5,9 \cdot 10^{-3}$ см³/с) для достижения степеней выделения ионов натрия $f=0,30$ и $0,50$ рассчитанные значения концентрации соляной кислоты в принимающем растворе должны составлять $0,08$ моль/дм³ и $0,19$ моль/дм³ соответственно.

Рис. 5.7 иллюстрирует влияние концентрации соляной кислоты в растворе приёмной секции на степень выделения ионов натрия из индивидуального раствора и смеси с аминокислотой.

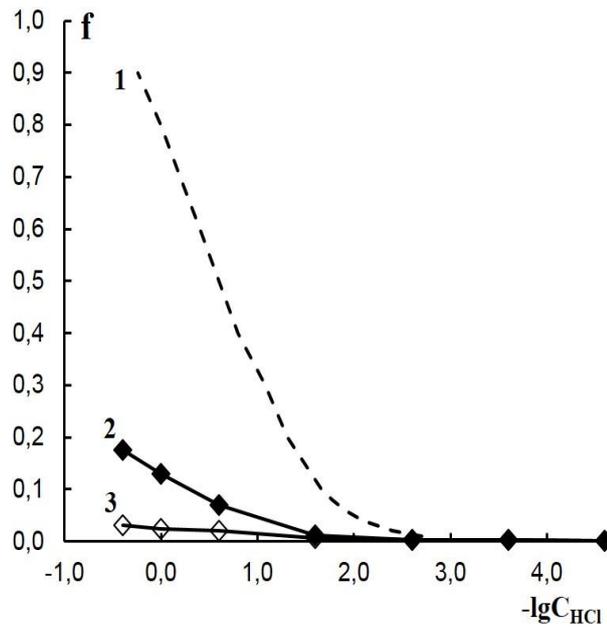


Рис. 5.7. Влияние концентрации соляной кислоты в растворе приёмной секции на степень выделения ионов натрия при обменном диализе индивидуального раствора хлорида натрия (1, 2) и эквимолярной смеси с фенилаланином (3): кривая 1 – расчет по выражению (5.10); 2, 3 – эксперимент

Установлено, что с увеличением концентрации соляной кислоты степень извлечения ионов натрия, как из индивидуальных, так смешанных растворов увеличивалась. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений показывает, что для достижения требуемой степени выделения ионов натрия из раствора хлорида натрия реальное количество кислоты должно быть значительно больше расчетного. Так, при использовании раствора соляной кислоты концентрации 1,75 моль/дм³ теоретически рассчитанная степень выделения ионов натрия $f = 0,90$, а реально достигается величина не более 0,20, что может быть обусловлено неидеальной селективностью мембраны (перенос коионов Cl⁻), обратной диффузией компонентов, наличием осмотического потока. Низкие значения степени выделения минерального иона из смешанного раствора с аминокислотой вызваны значительным конкурентным потоком фенилаланина через мембрану.

Эффективность разделения минерального иона и аминокислоты оценивали по величине фактора разделения S_F , рассчитанного как отношение концентрации хлорида натрия к концентрации фенилаланина (2.21). В отличие от диффузионного диализа раствора смеси фенилаланина и хлорида натрия, характеризующегося селективным переносом аминокислоты, при обменном диализе на экспериментальной зависимости фактора разделения от концентрации кислоты или щелочи в принимающем растворе (рис. 5.8) можно выделить три участка.

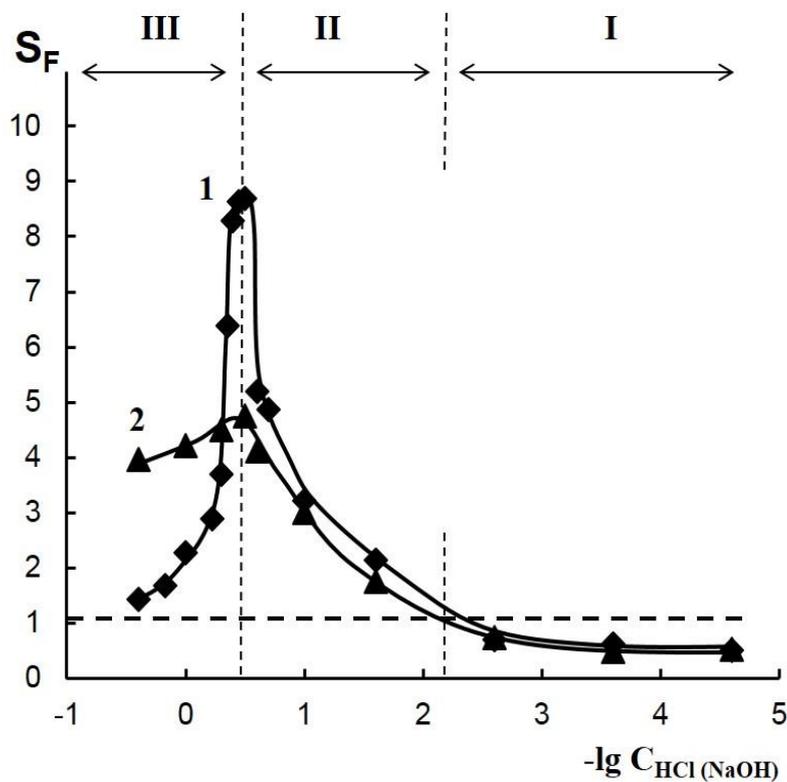


Рис. 5.8. Зависимость фактора разделения S_F минерального иона и аминокислоты от концентрации кислоты (щелочи) в принимающем растворе при обменном диализе эквимольярной смеси хлорида натрия и фенилаланина через мембрану МК-40пр (1) и МА-40пр (2).

Первый участок I, соответствующий низким концентрациям кислоты (щелочи) в принимающем растворе, характеризовался ростом фактора разделения с увеличением кислотности (щелочности). Однако величина S_F имела значения меньше единицы, что вызвано ускорением диффузии биполярных ионов

аминокислоты при использовании водородной формы катионообменной мембраны и ограничением транспорта электролита за счет доннановского исключения. При концентрации соляной кислоты в приёмной секции $4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ установлена инверсия селективности мембраны. С увеличением концентрации кислоты в принимающем растворе второй участок характеризовался более интенсивным ростом S_F вследствие увеличения степени выделения ионов натрия. Максимум эффективности разделения наблюдался в диапазоне концентраций кислоты 0,3-0,4 моль/дм³, соответствующий содержанию катионной формы фенилаланина 40-56%. При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты (третий участок) наблюдалось падение фактора разделения за счет конкурентного переноса катионов фенилаланина, образующихся вследствие протолиза биполярных ионов аминокислоты (3.1) в фазах как раствора, так и мембраны.

Зависимость фактора разделения от концентрации гидроксида натрия в приёмной секции имела аналогичную зависимость (рис. 5.8). Инверсия селективности мембраны установлена при концентрации гидроксида натрия в принимающем растворе $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Максимум эффективности разделения наблюдался в диапазоне концентраций щелочи 0,3-0,4 моль/дм³, соответствующий содержанию анионной формы фенилаланина 10,3-18,6%.

Зависимость фактора разделения от соотношения концентраций компонентов в исходном растворе показала, что с уменьшением доли аминокислоты в смеси фактор разделения возрастал: увеличение концентрации соли в двести раз приводило к увеличению фактора разделения в восемь раз (рис. 5.9).

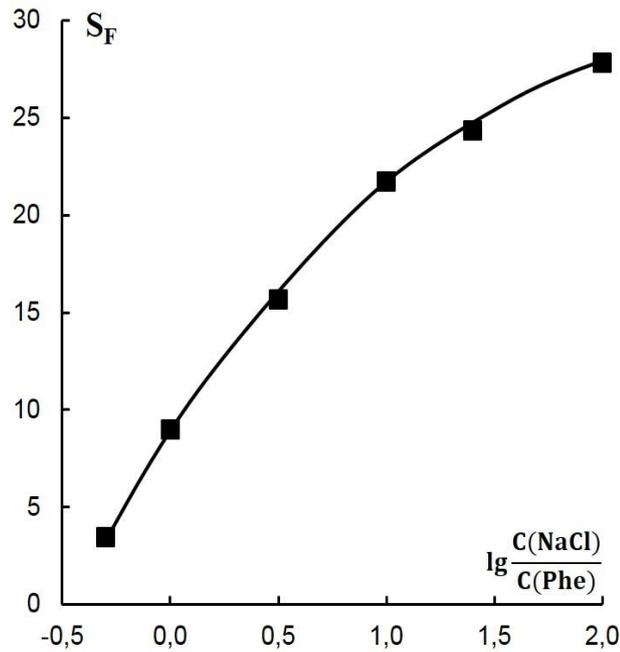


Рис. 5.9. Зависимость фактора разделения S_F от соотношения концентраций компонентов в смешанном растворе при обменном диализе через мембрану МК-40пр: $C_0(\text{NaCl})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, $C(\text{HCl})=0,30$ моль/дм³.

Представленные на рис. 5.10 результаты по зависимости фактора разделения минеральных ионов и аминокислоты от рН принимающего раствора в широком диапазоне значений выявили определяющую роль кислотности принимающего раствора, позволяющую регулировать соотношение различных ионных форм аминокислоты в исходном растворе и создавать условия для избирательного трансмембранного переноса минеральных ионов или аминокислоты.

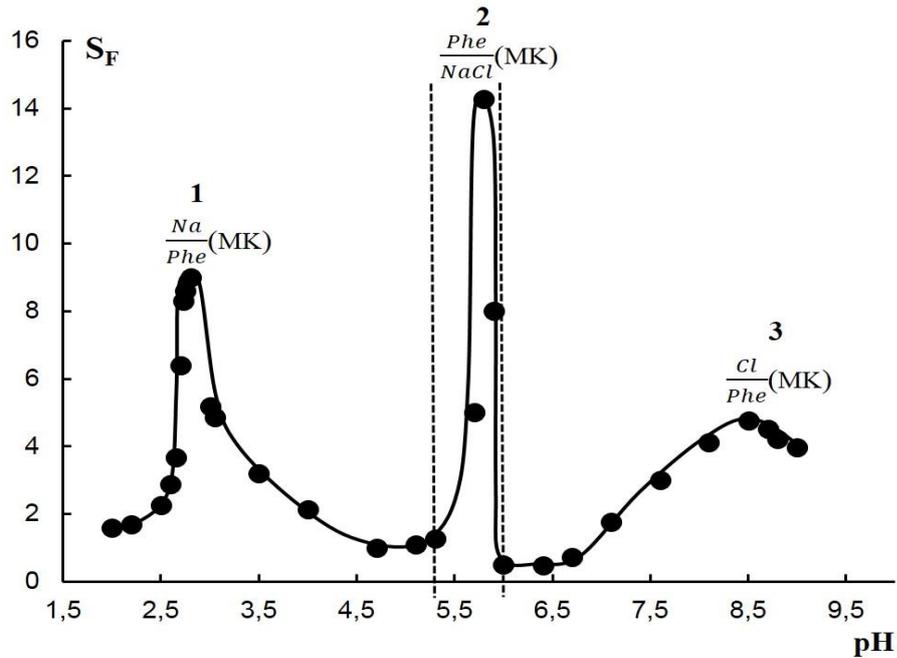


Рис. 5.10. Влияние кислотности среды принимающего раствора на фактор разделения S_F при различных типах диализа эквимольной смеси хлорида натрия и фенилаланина через профилированные ионообменные мембраны $C_0(\text{NaCl})=C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Тип диализа: обменный через катионообменную (1) и анионообменную (3) мембраны; диффузионный (2) через катионообменную мембрану.

Таким образом, выявлены условия, обеспечивающие селективность и интенсивность массопереноса ионов электролита через профилированные катионо- и анионообменную мембраны при обменном диализе раствора смеси минеральной соли с фенилаланином. Установлен характер влияния и оптимальный диапазон концентрации кислоты (щелочи) в принимающем растворе, позволяющий наиболее эффективно проводить деминерализацию раствора. Полученные экспериментальные результаты показывают возможность использования обменного диализа с профилированной ионообменной мембраной для селективного извлечения ионов электролита из водно-солевых растворов фенилаланина.

5.2. Деминерализация водно-солевого раствора фенилаланина нейтрализационным диализом с профилированными ионообменными мембранами

Особенность нейтрализационного диализа по сравнению с обменным заключается в прохождении реакции нейтрализации в деминерализуемом растворе смеси хлорида натрия и аминокислоты и преимущественного нахождения фенилаланина в биполярной форме. При нейтрализационном диализе раствора смеси минерального компонента и аминокислоты между водородными противоионами катионообменника и катионами металла, а также между гидроксидными противоионами анионообменника и анионами металла протекают реакции ионного обмена. Ионы натрия (хлорид-ионы) из исходного раствора переходят через катионообменную (анионообменную) мембрану в принимающий раствор, а ионы водорода (гидроксида) кислоты (щелочи) переносятся в противоположном направлении. Нами было выдвинуто предположение, что при нейтрализационном диализе данный факт может способствовать значительному повышению избирательности транспорта минерального компонента и эффективности разделения раствора смеси нейтральной аминокислоты и минеральной соли. Подтверждение данной гипотезы получено при сравнительном анализе экспериментальных данных по переносу ионов натрия и фенилаланина через ионообменные мембраны. Концентрация хлорида натрия и фенилаланина в индивидуальных и смешанных растворах составляла $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Выбор концентрации растворов соляной кислоты и гидроксида натрия в принимающем растворе (0,30 моль/дм³) был сделан на основе анализа эффективности разделения фенилаланина и хлорида натрия при обменном диализе.

Сравнительный анализ кинетических зависимостей потоков ионов электролита для индивидуальных и смешанных растворов хлорида натрия и фенилаланина через катионо- и анионообменную мембраны и рН деминерализуемого раствора показал, что в процессе деионизации происходит уменьшение потоков ионов и значительное колебание рН обессоливаемого

раствора, что связано с различием в потоках H^+ и OH^- ионов и транспортных особенностях катионо- и анионообменной мембран (рис. 5.11).

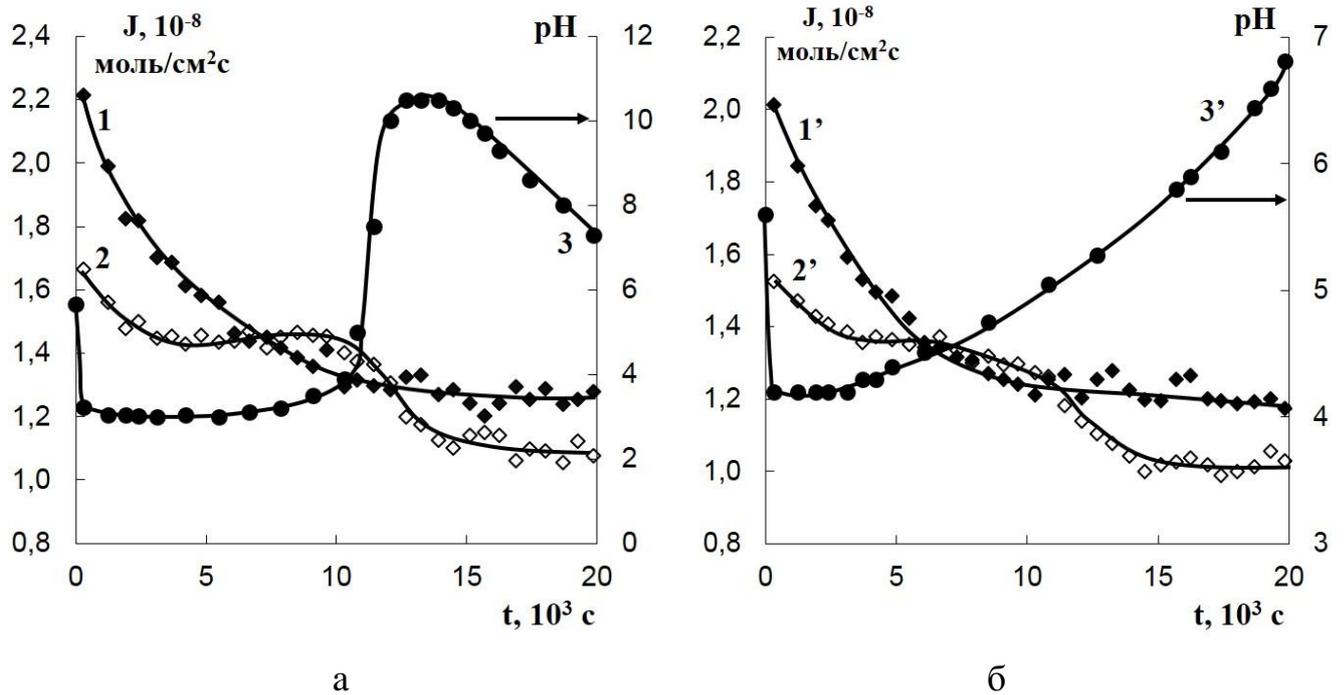
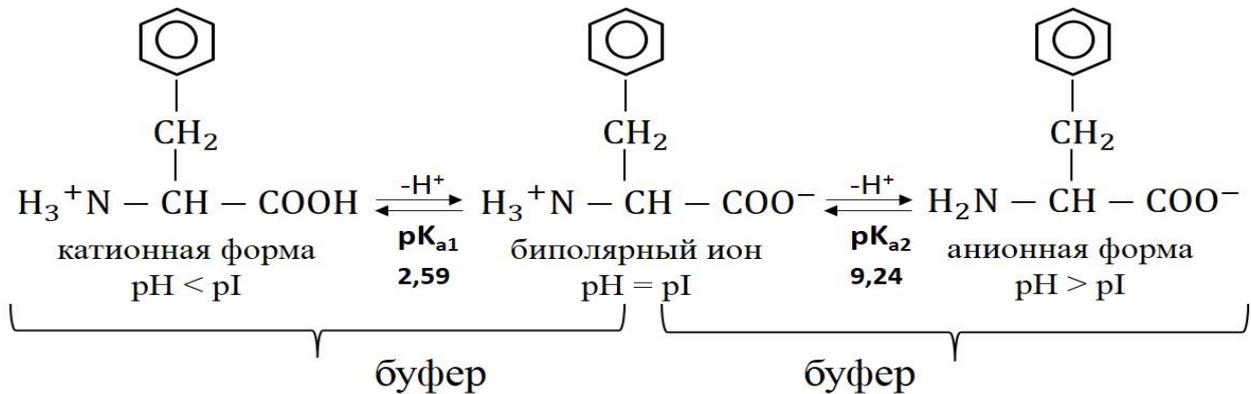


Рис. 5.11. Кинетические зависимости потоков ионов натрия (1, 1'), хлорид-ионов (2, 2') и pH в растворе ретентата (3, 3') при нейтрализационном диализе индивидуального (а) и смешанного эквимольярного (б) раствора хлорида натрия и фенилаланина $C_0(\text{NaCl})=C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ через профилированные мембраны МК-40пр (H^+) (1, 1') и МА-40пр (OH^-) (2, 2') ($V_1=4,5 \cdot 10^{-2}$ см/с, $V_2=5,8 \cdot 10^{-3}$ см/с).

При деминерализации индивидуальных растворов хлорида натрия методом нейтрализационного диализа разница в потоках взаимодиффузии H^+/Na^+ через катионообменную мембрану и OH^-/Cl^- ионов через анионообменную мембрану вызывает эффект колебаний значений pH в отдающем растворе (рис. 5.11 а), выявленный в работах по кинетике нейтрализационного диализа [135, 136]. В начальный момент времени достигались максимальные потоки минеральных ионов и pH деминерализуемого раствора уменьшался, что указывает на большую скорость ионного обмена через катионообменную мембрану ($J_{\text{Na}^+} > J_{\text{Cl}^-}$). В течение 2 часов при нейтрализационном диализе индивидуальной соли увеличение

концентрации ионов H^+ в деминерализуемом растворе приводит к уменьшению концентрации ионов Na^+ в нем. Таким образом, градиенты концентраций и поток катионов в катионообменной мембране будут уменьшаться со временем. Защелачивание деминерализуемого раствора приводило к превышению потока хлорид-ионов через анионообменную мембрану над потоком ионов натрия через катионообменную мембрану. При рН нейтрального раствора потоки ионов натрия незначительно превышали потоки хлорид-ионов. Потоки минеральных ионов через профилированные ионообменные мембраны имели порядок 10^{-8} моль/(см²·с), что сопоставимо с величинами при деминерализации растворов аминокислот методом электродиализа [224].

При деминерализации водно-солевых растворов фенилаланина (рис. 5.11б) в результате буферного действия аминокислоты величина рН отдающего раствора изменялась незначительно и процесс в стационарном состоянии проходил при рН=6,80. В начальный момент времени при закислении деминерализуемого раствора (рН=4,1) содержание фенилаланина в биполярной, катионной и анионной форме составило $\alpha(Phe^{\pm})=97,06\%$, $\alpha(Phe^+)=2,93\%$, $\alpha(Phe^-)=0,0007\%$, соответственно.



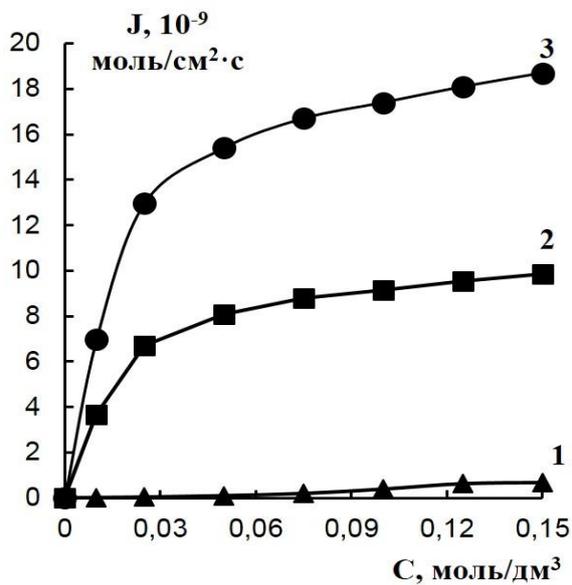
Рассчитанные по уравнению (1.37) величины коэффициентов взаимодействия ионов при нейтральном диализе индивидуального раствора хлорида натрия составили

$$\overline{D}_{H^+Na^+}^{MK-40np} = 9,37 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с} \text{ и } \overline{D}_{OH^-Cl^-}^{MA-40np} = 5,36 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с},$$

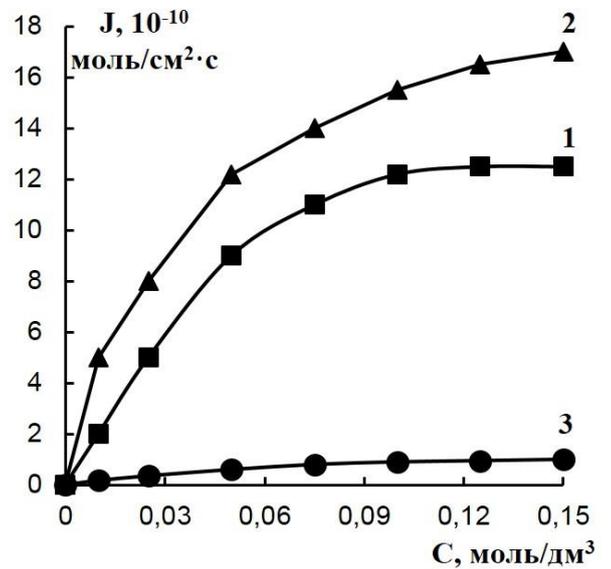
смешаного с аминокислотой – $\overline{D}_{H^+Na^+(Phe)}^{MK-40np} = 6,32 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ и $\overline{D}_{OH^-Cl^-(Phe)}^{MA-40np} = 3,64 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ через мембраны МК-40пр и МА-40пр в водородной и

гидроксильной формах. Данная закономерность отмечается и в работе [135] при нейтрализационном диализе индивидуального раствора хлорида натрия для гомогенных мембран Neosepta катионообменной CMX (H^+) $\overline{D}_{H^+Na^+}^{CMX} = 8,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ и анионообменной AMX (OH^-) $\overline{D}_{OH^-Cl^-}^{AMX} = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

На рис. 5.12 представлены концентрационные зависимости потоков минеральных ионов и аминокислоты при диффузионном, обменном и нейтрализационном диализе эквимольных смесей хлорида натрия и фенилаланина через профилированные мембраны МК-40пр и МА-40пр в водородной и гидроксильной форме, соответственно.



а



б

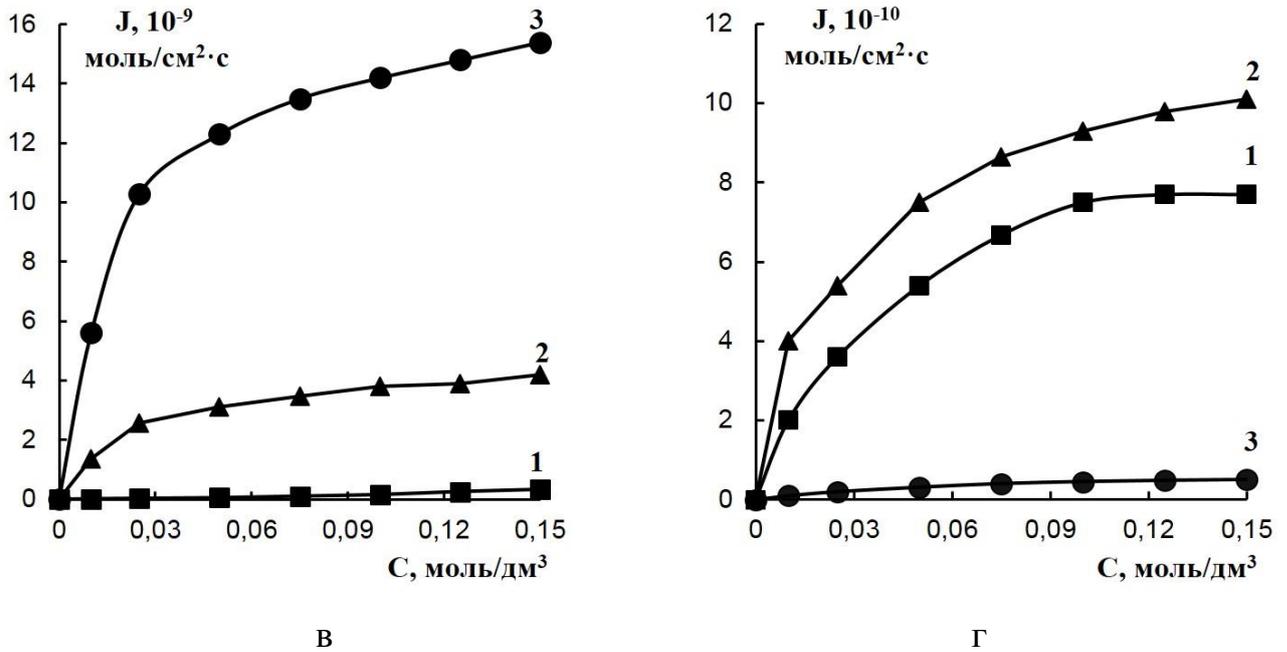


Рис. 5.12. Концентрационные зависимости потоков ионов натрия (а), хлорид-ионов (в) и фенилаланина (б, г) через профилированные мембраны МК-40пр (а, б) и МА-40пр (в, г) при диффузионном (1), обменном (2) и нейтрализационном (3) диализе эквимольных смешанных растворов $C_0(\text{NaCl})=C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Установлено, что в отличие от диффузионного при обменном и нейтрализационном диализе поток минерального компонента через мембрану превышал поток аминокислоты. Причиной наиболее значительного превышения потоков минеральных ионов по сравнению с аминокислотой при нейтрализационном диализе во всем диапазоне концентраций является сохранение биполярной формы нейтральной аминокислоты фенилаланина ($pJ=5,91$) в исходном деминерализуемом растворе. Вследствие переноса ионов водорода через катионообменную и гидроксид-ионов через анионообменную мембраны из принимающих растворов значение рН деминерализуемого раствора составляли $6,80 \pm 0,04$.

Преимущество нейтрализационного диализа перед диффузионным и обменным проявляется в больших величинах проницаемости (рис. 5.13) и в

меньших величинах относительного диффузионного сопротивления мембран для минерального иона (табл. 5.4).

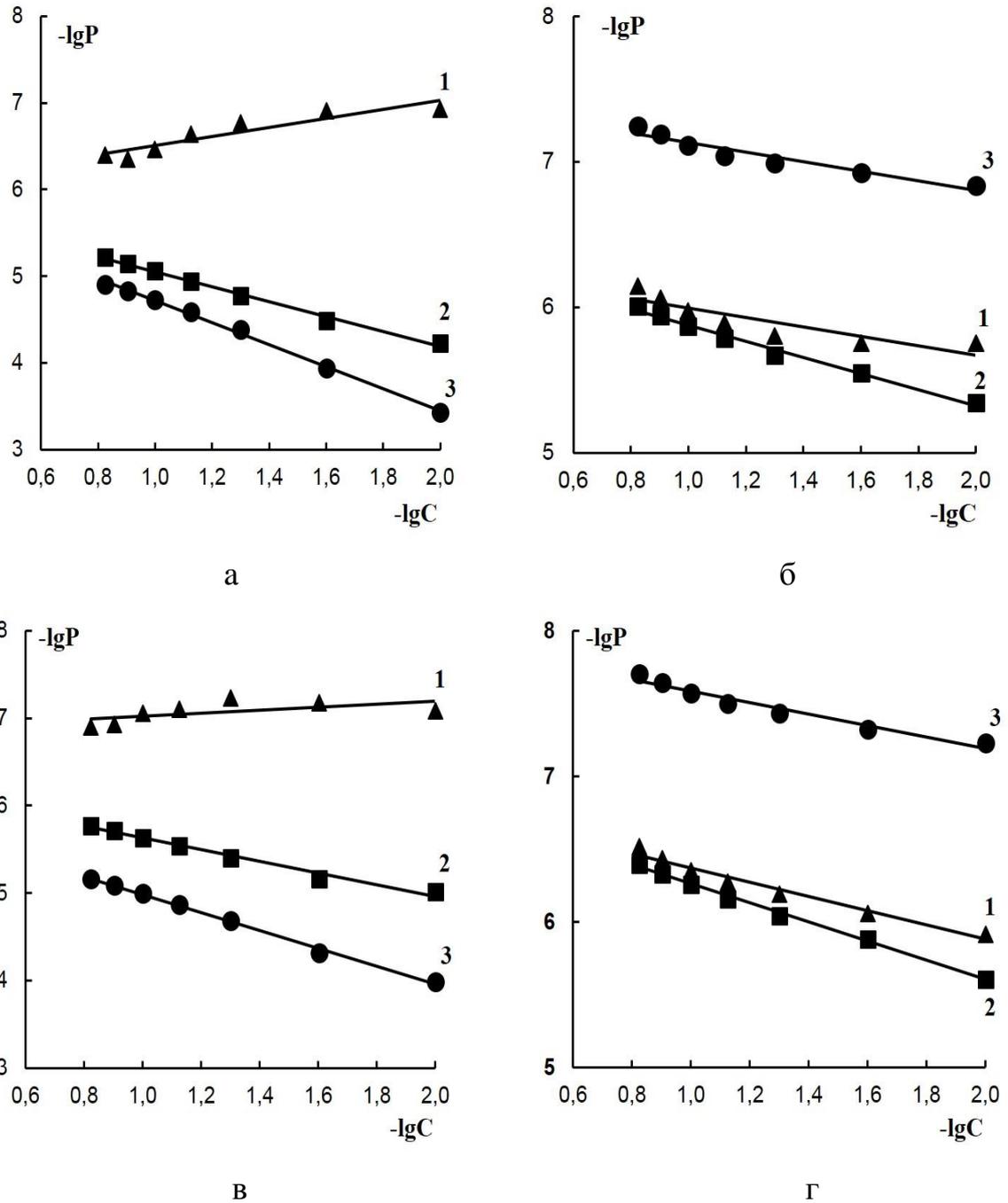


Рис. 5.13. Концентрационные зависимости коэффициента проницаемости профилированных мембран МК-40пр (а, б) и МА-40пр (в, г) по ионам натрия (а), хлорид-ионам (в) и фенилаланина (б, г) при диффузионном (1), обменном (2) и нейтрализационном (3) диализе эквимольярной смеси $C_0(\text{NaCl})=C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Оценка величины относительного диффузионного сопротивления мембран (табл. 5.4) позволила сделать вывод о том, что для фенилаланина при всех типах диализа характерен внутридиффузионный тип кинетики, а для минерального иона при нейтрализационном диализе массоперенос контролируется как фазой мембраны, так и фазой раствора. Данный факт приводит к уменьшению доли ионообменной составляющей в общем потоке аминокислоты через мембрану и способствует более эффективному разделению веществ.

Таблица 5.4. Величины относительного диффузионного сопротивления мембран по минеральным ионам и фенилаланину при диффузионном, обменном и нейтрализационном диализе эквимольярной смеси $C_0(\text{NaCl})=C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Диализ	МК-40пр		МА-40пр	
	$r_d(\text{Na})$	$r_d(\text{Phe})$	$r_d(\text{Cl})$	$r_d(\text{Phe})$
Диффузионный	1065,2	37,2	1593,7	93,1
Обменный	3,4	22,9	15,6	35,7
Нейтрализационный	1,1	546,9	1,8	957,9

Вследствие нахождения аминокислоты в биполярной форме в исходном растворе нейтрализационный диализ по сравнению с обменным характеризуется большими величинами фактора разделения S_F , степенями извлечения минеральных ионов R и меньшими потерями аминокислоты $\sum L$ (табл. 5.5).

В работе [224] потери фенилаланина за счет массопереноса через катионообменную МК-40 и анионообменную МА-40 мембраны при электродиализе смешанного раствора с нитратом натрия ($C_0(\text{Phe})=0,02$ моль/дм³, $C_0(\text{NaNO}_3)=0,01$ моль/дм³) при минимальной плотности тока $2,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, обеспечивающей наибольшее обессоливание раствора ($R=98\%$), составили 1,5% и 10,3%, соответственно.

Таблица 5.5. Степень извлечения ионов электролита, фактор разделения и суммарные потери фенилаланина при обменном (I) и нейтрализационном (II) диализе эквимольных смешанных растворов разных концентраций.

C ₀ (Phe)= C ₀ (NaCl), 10 ⁻² моль/дм ³	R, %				S _F				ΣL, %	
	I		II		I		II		I	II
	МК	МА	МК	МА	МК	МА	МК	МА		
1,0	46,3	31,4	83,2	66,4	10,0	5,3	409,7	683	8,5	0,32
2,5	34,4	24,2	61,8	49,3	9,0	4,7	369,9	625	6,0	0,26
5,0	20,3	16,1	37,1	29,6	7,0	3,3	250,3	375	5,5	0,22
10,0	9,4	7,0	20,5	16,9	5,8	2,5	207,9	330	4,8	0,16
15,0	6,0	4,4	14,7	12,2	5,6	2,3	194,5	314,5	4,0	0,12

Таким образом, по сравнению с обменным диализом нейтрализационный диализ характеризуется большими величинами фактора разделения фенилаланина и минерального компонента, степенями извлечения минеральных ионов и меньшими потерями фенилаланина вследствие нахождения аминокислоты в биполярной форме в исходном деминерализуемом растворе.

5.3. Выделение аминокислоты из раствора смеси фенилаланина и хлорида натрия рециркуляционным нейтрализационным диализом

Несмотря на высокие факторы разделения при нейтрализационном диализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина полностью очистить аминокислоту от минеральных компонентов в одну ступень процесса не удалось. Возможность значительно увеличить извлечение минеральных ионов из смешанного раствора аминокислоты и минерального компонента дало многократное проведение процесса с использованием системы с рециркуляцией потока (рис. 2.9).

На рис. 5.14 представлены зависимости потоков и степени извлечения ионов электролита из эквимольного раствора смеси фенилаланина и хлорида натрия C₀(Phe)=C₀(NaCl)= 2,5·10⁻² моль/дм³ от количества циклов процесса.

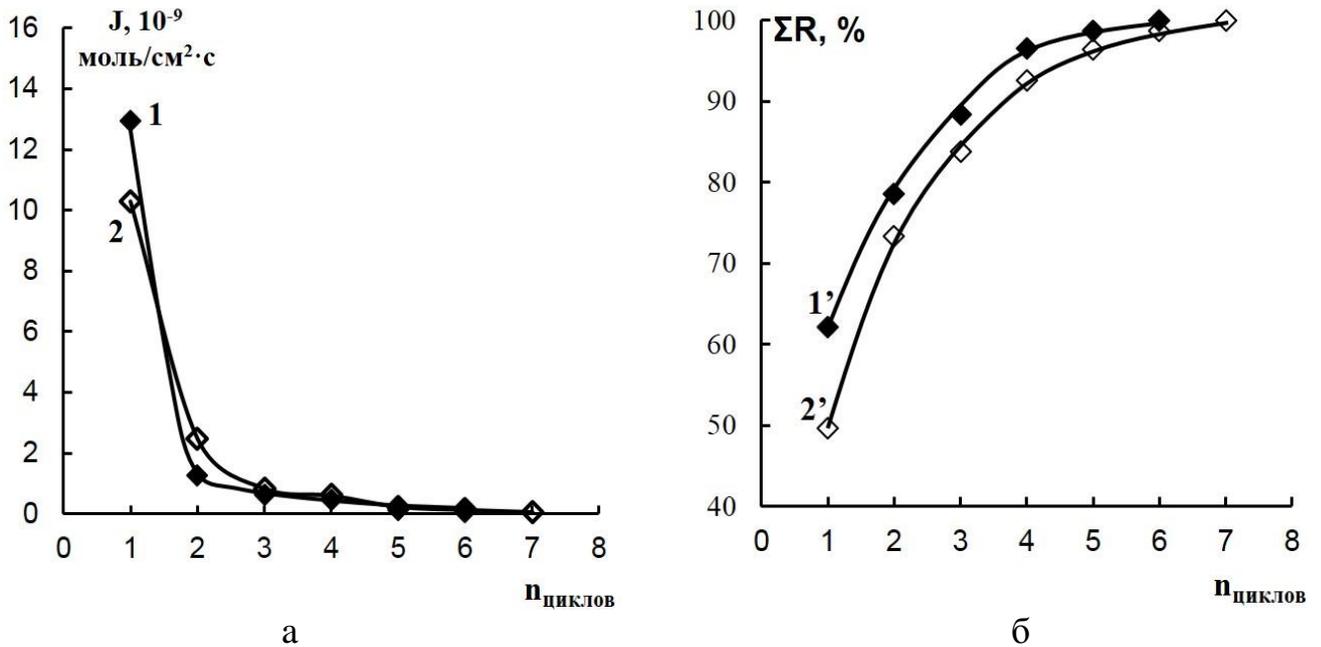


Рис. 5.14. Зависимость потоков через профилированные мембраны МК-40пр (1, 1') и МА-40пр (2, 2') (а) и общей степени извлечения (б) ионов натрия (1, 1') и хлорид-ионов (2, 2') от количества циклов при нейтрализационном диализе.

За первый цикл нейтрализационного диализа извлечение ионов натрия составило 62,1% и хлорид-ионов 49,6% от исходного содержания минеральной соли. Далее раствор ретентата направляли на следующий цикл разделения. Степень извлечения ионов электролита за второй и последующие циклы была меньше предыдущих значений. За 7 циклов в растворе пермеата достигается практически полное извлечение ионов электролита (99,9% ионов натрия и хлорид-ионов от содержания в смеси), а далее зависимость степени извлечения от количества циклов выходит на плато. Таким образом, при многократном проведении процесса деминерализации смешанного раствора аминокислоты и минерального компонента достигается практически полное ($R=99,9\%$) извлечение минеральных ионов.

Для изучения влияния соотношения содержания компонентов в растворе на степень извлечения минеральных ионов выбраны смешанные растворы фенилаланина и хлорида натрия с разным соотношением концентраций

компонентов $C_0(\text{Phe}):C(\text{NaCl})=100:1$, $10:1$, $1:1$, $1:10$ и $1:100$ при исходной концентрации аминокислоты $C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

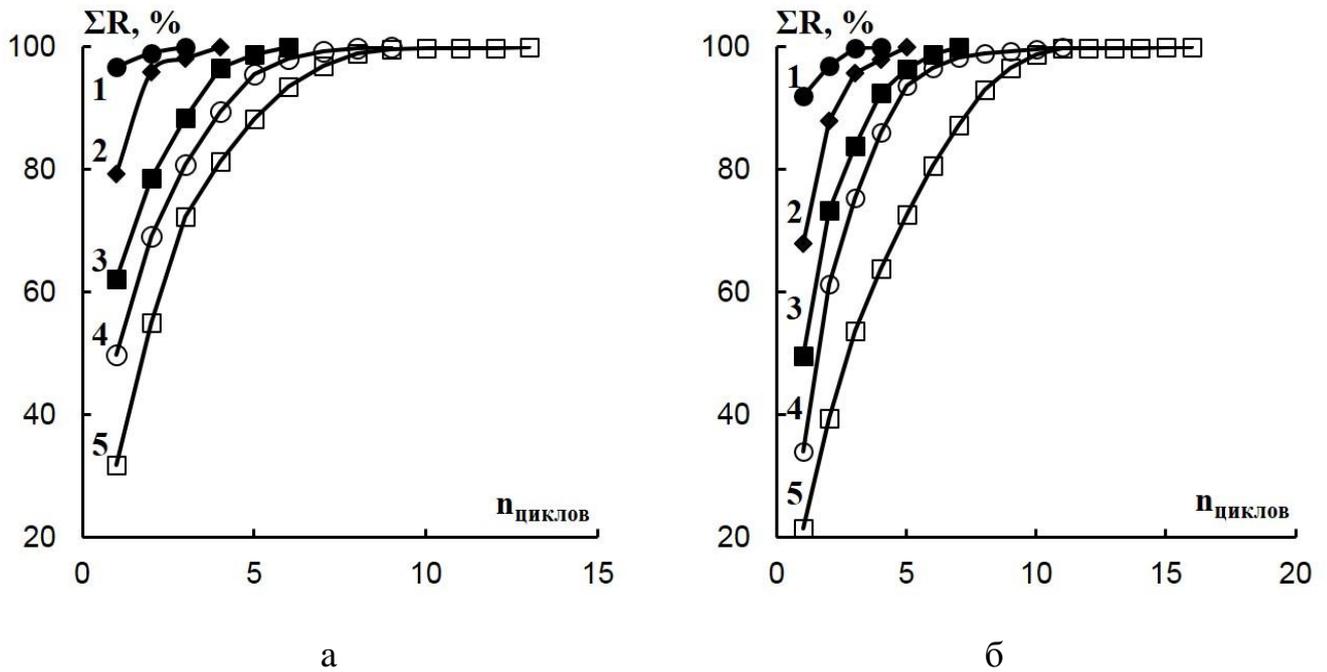


Рис. 5.15. Зависимость общей степени извлечения ионов натрия (а) и хлорид-ионов (б) от количества циклов при нейтральном диализе смешанного раствора фенилаланина и хлорида натрия. Соотношение концентраций компонентов в смеси при $C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³: $C_0(\text{Phe}):C(\text{NaCl})=100:1$ (1); $C_0(\text{Phe}):C(\text{NaCl})=10:1$ (2); $C_0(\text{Phe}):C(\text{NaCl})=1:1$ (3); $C_0(\text{Phe}):C(\text{NaCl})=1:10$ (4); $C_0(\text{Phe}):C(\text{NaCl})=100:1$ (5).

Установлено, что с уменьшением содержания электролита в исходном растворе смеси с аминокислотой количество циклов для достижения практически полного ($R=99,9\%$) извлечения минеральных ионов уменьшается (рис. 5.15). Уменьшение концентрации хлорида натрия от $2,5$ моль/дм³ до $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ уменьшало количество циклов по достижению практически полного извлечения электролита в 4 раза (рис. 5.16).

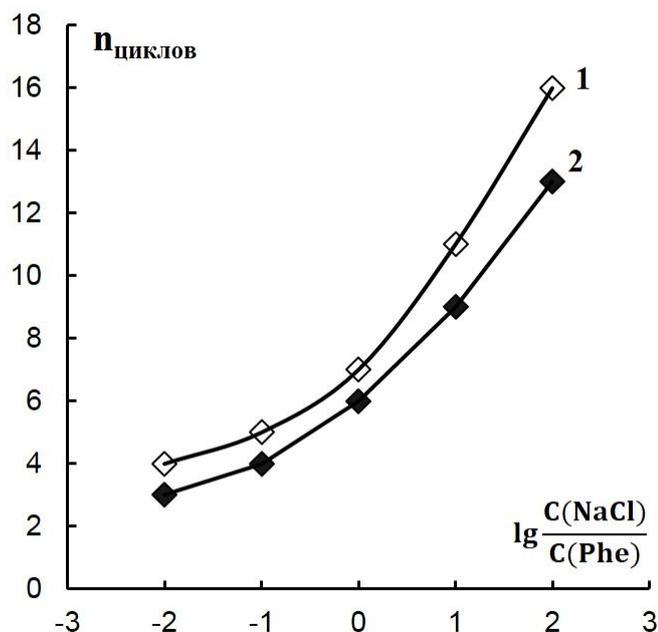


Рис. 5.16. Зависимости количества циклов для анионообменной (1) и катионообменной (2) мембран при степени извлечения минерального иона $R=99,9\%$ от соотношения концентраций компонентов в смешанном растворе фенилаланина и хлорида натрия при рециркуляционном нейтрализационном диализе.

Величины потерь фенилаланина при достижении максимальной степени извлечения ионов электролита ($R=99,9\%$) вследствие диффузионного и осмотического переноса через катионообменную и анионообменную мембраны при рециркуляционном нейтрализационном диализе смешанных растворов с хлоридом натрия представлены в табл. 5.6. Суммарные потери аминокислоты за семь циклов при нейтрализационном диализе эквимолярной смеси через обе ионообменные мембраны не превышали $12,0\%$.

При достижении практически полной степени извлечения ($R=99,9\%$) ионов электролита при рециркуляционном нейтрализационном диализе выход целевого продукта – аминокислоты для соотношений концентраций компонентов 100:1, 10:1, 1:1, 1:10 и 1:100 составил от 95 до 80%.

Таблица 5.6. Суммарные потери фенилаланина при достижении максимальной степени извлечения ($R=99,9\%$) ионов электролита при нейтрализационном диализе смешанных растворов аминокислоты с хлоридом натрия при $C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Соотношение концентраций компонентов в смеси $C_0(\text{Phe}):C(\text{NaCl})$	n количество циклов	ΣL_{Phe} (МК-40пр), %	ΣL_{Phe} (МА-40пр), %	Выход продукта, %
100:1	4	3,4	2,3	94,0
10:1	5	4,2	2,9	92,8
1:1	7	6,3	5,0	88,4
1:10	11	8,8	8,0	82,8
1:100	16	10,0	8,8	81,2

Таким образом, доказана эффективность нейтрализационного диализа, характеризующегося по сравнению с обменным диализом большими величинами фактора разделения компонентов, степенями извлечения минеральных ионов и меньшими потерями фенилаланина, за счет прохождения реакции нейтрализации в деминерализуемом растворе и преимущественного нахождения аминокислоты в биполярной форме. Показано, что при нейтрализационном диализе водно-солевых растворов фенилаланина в результате буферного действия аминокислоты нивелируется эффект резких изменений во времени величин рН деминерализуемого раствора, характерный для индивидуальных растворов сильных электролитов.

ВЫВОДЫ

1. Профилирование поверхности гетерогенных ионообменных мембран вызывает нелинейный эффект изменения их сорбционных и диффузионных характеристик, так как увеличение истинной площади поверхности массообмена сопровождается ростом пористости и доступности активных центров вследствие эффекта декапсулирования ионообменника.

2. Равновесная сорбция фенилаланина из водных растворов низких концентраций на профилированных мембранах осуществляется по ионообменному механизму преимущественно без вытеснения ионов водорода в фазу раствора. При концентрации в равновесном растворе фенилаланина более $0,01$ моль/дм³ процесс сорбции связан с образованием как в равновесном внешнем растворе, так и в растворе порового пространства мембраны ассоциатов аминокислоты с гидродинамическими радиусами 5-200 нм.

3. Диффузионный перенос фенилаланина через мембраны в водородной (гидроксильной) форме значительно превышает поток хлорида натрия в области разбавленных растворов вследствие «облегченного» транспорта аминокислоты и доннановского исключения электролита из фазы мембраны. Снижение фактора разделения при концентрации компонентов более $0,03$ моль/дм³ связано с повышением конкурентного переноса минеральной соли по сравнению с аминокислотой из-за уменьшения эффекта доннановского исключения электролита.

4. Увеличение концентрации кислоты (щелочи) в принимающем растворе при обменном диализе индивидуальных и смешанных с аминокислотой растворов минеральной соли на катионообменных (анионообменных) мембранах приводит к снижению величины относительного диффузионного сопротивления мембран и переносу области локализации лимитирующей стадии массопереноса из фазы мембраны в фазу раствора.

5. Снижение фактора разделения хлорида натрия и фенилаланина вследствие роста конкурентного переноса катионов аминокислоты при обменном диализе на сульфокатионообменной мембране является результатом смещения

равновесия реакции протонирования биполярных ионов аминокислоты в исходном деминерализуемом растворе при увеличении кислотности принимающего раствора.

6. При использовании доннановского диализа для выделения фенилаланина из разбавленных водно-солевых растворов без применения вспомогательных реагентов рекомендованы мембраны с профилированной в набухшем состоянии поверхностью. Обоснован выбор концентраций кислоты (щелочи) принимающего раствора при обменном диализе, позволяющий эффективно управлять избирательностью трансмембранного переноса разделяемых компонентов. Показаны преимущества нейтрализационного диализа с системой рециркуляции растворов, дающего возможность полностью разделить смесь нейтральной аминокислоты и минеральных компонентов на целевые продукты.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Обозначения

- pI – изоэлектрическая точка амфолита;
- pH – водородный показатель;
- pK – константа диссоциации;
- D – коэффициент диффузии вещества в растворе, m^2/c ;
- C – концентрация вещества в растворе, моль/ dm^3 ;
- Q_0 – полная обменная ёмкость мембраны, ммоль/г;
- W – массовая доля воды в мембране, %;
- ρ – плотность мембраны, g/cm^3 ;
- d – толщина мембраны, м;
- r – эффективный средневзвешенный радиус;
- P – доля макропор на поверхности или в объеме мембраны;
- S – доля ионообменного материала на поверхности или в объеме мембраны;
- $\eta_{пр}$ – приведенная вязкость, дл/г;
- \bar{Q} – количество сорбированного вещества, ммоль/ $g_{сух}$;
- C_p – концентрация равновесного раствора, моль/ dm^3 ;
- $Q_{моно}$ – предельная емкость монослоя, ммоль/г;
- Q_{max} – предельное количество сорбируемого вещества, моль/г;
- K_d – молярный коэффициент распределения вещества между раствором и мембраной;
- n – степени эквивалентности ионного обмена;
- A – поглощение, %;
- ν – волновое число, cm^{-1} ;
- r_h – гидродинамический радиус, нм;
- \bar{c} – концентрация вещества в фазе мембраны, моль/ dm^3 ;
- J – плотность потока, моль/ $cm^2 \cdot c$;
- t – время, с;
- $V_{об}$ – объемная скорость раствора, dm^3/c ;

P – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны, см²/с;

h – высота элементов профиля поверхности мембраны, м;

\bar{k} – удельная электропроводность мембраны, См/м;

F – число Фарадея, Кл/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К;

\bar{D}_i – коэффициенты диффузии индивидуальных ионов в мембране, см²/с;

\bar{D} – коэффициент диффузии вещества в мембране, см²/с;

δ – толщина диффузионного пограничного слоя в растворе на границе с мембраной, см;

r_d – относительное диффузионное сопротивление мембраны;

S_F – фактор разделения;

R – степень извлечения ионов, %;

L – потери вещества, %.

Сокращения

Phe – аминокислота фенилаланин;

МК – катионообменная мембрана;

МА – анионообменная мембрана;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

ИКС – инфракрасная спектроскопия;

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

ПАЖ – пламенно-фотометрический анализатор жидкостей;

ККА – критическая концентрация ассоциации;

ПОЕ – полная обменная емкость.

Подстрочные индексы

пр – профилированная поверхность мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заболоцкий В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 390 с.
2. Брык М. Т. Структурная неоднородность ионообменных мембран в набухшем рабочем состоянии и методы ее изучения / М. Т. Брык, В. И. Заболоцкий, И. Д. Атаманенко, Г. А. Дворкина // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 6. – С. 491-497.
3. Маркин В. С. Индуцированный ионный транспорт / В. С. Маркин, Ю. А. Чизмаджев. – М.: Наука, 1974. – 251 с.
4. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах / Н. И. Николаев. – М.: Химия, 1980. – 232 с.
5. Овчинников А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов / А. А. Овчинников. – М.: Химия, 1986. – 287 с.
6. Шапошник В. А. Явления переноса в ионообменных мембранах / В. А. Шапошник, В. И. Васильева, О. В. Григорчук. – М.: Изд-во МФТИ, 2001. – 200 с.
7. Чизмаджев Ю. А. Эстафетный перенос ионов через мембраны. 1. Постоянный ток / Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин, Р. Н. Куклин // Биофизика. – 1971. – Т. 16, № 2. – С. 230-238.
8. Тимашев С. Ф. Физикохимия мембранных процессов / С. Ф. Тимашев. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
9. Nollet J. A. Investigations on the causes for the ebullition of liquids / J. A. Nollet // J. Membr. Sci. – 1995. – V. 100. – P. 1-3.
10. Dutrochet R. New observations on endosmosis and exosmosis, and on the cause of this dual phenomenon / R. Dutrochet // J. Membr. Sci. – 1995. – V. 100. – P. 5-7.
11. Donnan F. G. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes / F. G. Donnan // J. Membr. Sci. – 1995. – V. 100. – P. 45-55.
12. Гельферих Ф. Иониты: основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1962. – 490 с.

13. Metayer M. Facilitated extraction and facilitated transport of non ionic permeates through ion-exchange membrane / M. Metayer, D. Langevin, B. El-Mahi, M. Pinoche // *J. Membr. Sci.* – 1991. – V. 61. – P. 191-213.

14. Метайе М. Облегченный перенос неэлектролитов через ионообменные мембраны: концентрационная поляризация и скорость, определяющая стадия переноса в трубчатой мембранной системе / М. Метайе, О. В. Григорчук, В. В. Никоненко, Л. Ланжевин, М. Легра, Л. Лебрен, В. А. Шапошник // *Электрохимия.* – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 977-988.

15. Васильева В. И. Концентрационные поля в растворах при стационарной диффузии неэлектролитов через ионообменные мембраны / В. И. Васильева, О. В. Григорчук, В. А. Шапошник // *Журн. физ. химии.* – 2004. – Т. 78, № 9. – С. 1683-1688.

16. Шапошник В. А. Механизм облегченной диффузии аминокислот в катионообменных мембранах / В. А. Шапошник, В. И. Васильева, Е. О. Овчаренко // *Теория и практика сорбционных процессов.* – Воронеж, 1999. – Вып. 24. – С. 195-201.

17. Шапошник В. А. Облегченная электромиграция биполярных ионов в растворах глицина через ионоселективные мембраны / В. А. Шапошник, Т. В. Елисеева, А. Ю. Текучев, И. Г. Лущик // *Электрохимия.* – 2001. – Т. 37, №2. – С. 195-201.

18. Resbert S. Electromembrane processes for demineralization of phenylalanine solutions / S. Resbert, G. Pourselly, R. Sandeaux, C. Gavach // *Desalination.* – 1998. – V. 120, № 3. – P. 235-245.

19. Овчаренко Е. О. Сорбция аминокислот катионообменной мембраной / Е. О. Овчаренко, В. И. Васильева, В. А. Шапошник, О. А. Казадерова, О. Н. Жиленкова // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2001. – Т. 1, Вып. 1. – С. 84-90.

20. Овчаренко Е. О. Диффузия нейтральных аминокислот в катионообменной мембране / Е. О. Овчаренко: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 2001. – 154 с.

21. Григорчук О. В. Конвективная диффузия в электромембранных системах / О. В. Григорчук: Дис. ... д. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 2007. – 331 с.
22. Васильева В. И. Распределение концентрации аминокислот при диффузии через катионообменную мембрану / В. И. Васильева, В. А. Шапошник, О. В. Григорчук, М. Метайе, Е. О. Овчаренко // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 5. – С. 937-941.
23. Васильева В. И. Облегченная диффузия аминокислот в анионообменных мембранах / В. И. Васильева, В. А. Шапошник, И. А. Землянухина, О. В. Григорчук // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 6. – С. 1129-1132.
24. Васильева В. И. Разделение фенилаланина и глюкозы диализом с сульфокатионообменной мембраной / В. И. Васильева, В. А. Шапошник, Е. О. Овчаренко, О. В. Григорчук // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т. 2, Вып. 5-6. – С. 535-544.
25. Елисеева Т. В. Эффекты циркуляции и облегченной электромиграции аминокислот при электродиализе с ионообменными мембранами / Т. В. Елисеева, В. А. Шапошник // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 73-76.
26. Загородных Л. А. Кинетика электромассопереноса катионов натрия и глицина с учётом реакции протонирования цвиттерионов в условиях предельной концентрационной поляризации электромембранных систем с катионитовыми мембранами / Л. А. Загородных, О. В. Бобрешова, П. И. Кулинцов, И. В. Аристов // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 310-316.
27. Elisseeva T.V. Demineralization and separation of amino acids by electro dialysis with ion-exchange membranes / T.V. Elisseeva, V.A. Shaposhnik, I.G. Luschik // Desalination. – 2002. – V. 149, № 1-3. – P. 405-409.
28. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
29. Arous O. Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane / O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta // J. Membr. Sci. – 2004. – V. 241, Is. 2, 1. – P. 177-185.

30. Figoli A. Facilitated oxygen transport in liquid membranes: review and new concepts / A. Figoli // *J. Membr. Sci.* – 2001. – V. 181. – P. 97-101.
31. Cabasso I. The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures. I. Separation of alcohol water mixtures with Nafion hollow fibers / I. Cabasso, Z. Liu // *J. Membr. Sci.* – 1985. – V. 24, № 1. – P. 101-119.
32. Coelho I. M. Transport mechanisms and modeling in liquid membrane contactors / I. M. Coelho, M. M. Cardoso, R. M. C. Viegas, J. P. S. G. Crespo // *Separation and Purification Technology*. – 2000. – V. 19, № 3. – P. 183-197.
33. Cussler E. L. On the limits of facilitation diffusion / E. L. Cussler, R. Aris, A. Bhowan // *J. Membr. Sci.* – 1989. – V. 43. – P. 149-164.
34. Ersoz M. Transport studies of amino acids through a liquid membrane system containing carboxylate (polystyrene) carrier / M. Ersoz, U. S. Vural, A. Okdan, E. Pehivan, S. Yldiz // *J. Membr. Sci.* – 1995. – V. 104. – P. 263-269.
35. Goyette M. L. Selection photofacilitated transport of sodium ions through a liquid membranes: Key factors in experimental design, transport results and comparison with a mathematical model / M. L. Goyette, T. L. Longin, R. D. Noble, C. A. Koval // *J. Membr. Sci.* – 2003. – V. 212, № 1-2. – P. 225-235.
36. Sastre A. M. Facilitated supported liquid-membrane transport of gold (I) using LIX 79 in cumene / A. M. Sastre, A. Madi, F. J. Alyuacil // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 166, № 2. – P. 213-219.
37. Shamsipur M. Selective transport of zinc as $Zn(SCN)_4^{2-}$ ion through a supported liquid-membrane using K^+ dicyclohexyl-18-crown-6 as carrier / M. Shamsipur, G. Asimi, S.S. Madasni // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 165, № 2. – P. 237-246.
38. Овчинников Ю. А. Мембранно-активные комплексоны / Ю. А. Овчинников, В. Т. Иванов, А. М. Шкроб. – М.: Наука, 1974. – 464 с.
39. Barboiu M. Facilitated transport of organics of biological interest. II. Selective transport of organic acids by macrocyclic fixed side complexant membranes / M. Barboiu, C. Guizard, C. Luka, N. Hovnanian, J. Palmeri, L. Cot // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 174, № 2. – P. 277-286.
40. Barboiu M. Facilitated transport of organics of biological interest. I. A new

alternative for separation of amino acids by fixed side crown-ether polysiloxane membranes containing macrocyclic complexant / M. Barboiu, C. Guizard, N. Hovnanian, J. Palmeri, C. Reibel, L. Cot, C. Luka // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 172, № 1. – P. 91-103.

41. Barboiu M. A new alternative to amino acids transport: facilitated transport of L-phenylalanine by hybrid siloxane membranes containing a fixed site macrocyclic complexant / M. Barboiu, C. Guizard, C. Luka, A. Albu, N. Hovnanian, J. Palmeri // *J. Membr. Sci.* – 1999. – V. 161. – P. 193-206.

42. Ho W. S. Facilitated transport of olefins in Ag⁺-containing polymer membranes / W. S. Ho, D. C. Dalrymple // *J. Membr. Sci.* – 1994. – V. 91. – P. 13-25.

43. Goering R. M. Role of ion-exchange membrane morphology and sorption properties in facilitated transport di-olefins/mono-olefins separations / R. M. Goering, C. N. Bowman, C. A. Koval, R. D. Noble, D. L. Williamson // *J. Membr. Sci.* – 1998. – V. 144. – P. 133-143.

44. Thoen P. M. Unexpectedly large selectivities for olefin separations utilizing silver ion in ion-exchange membranes / P. M. Thoen, R. D. Noble, C. A. Koval // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 1262-1270.

45. van Zyl A. J. Influence of oxygen-containing hydrocarbons on the separation of olefin/paraffin mixtures using facilitated transport / A. J. van Zyl, V. M. Linkov // *J. Membr. Sci.* – 1997. – V. 133. – P. 15-26.

46. Sikdar S. K. Amino acids transport from aqueous solutions by a perfluorosulphonic acid membrane / S. K. Sikdar // *J. Membr. Sci.* – 1985. – V. 24. – P. 59-72.

47. Sikdar S. K. Permeation characteristics of amino acids through perfluorosulphonated polymeric membrane / S. K. Sikdar // *J. Membr. Sci.* – 1987. – V. 26. – P. 170-174.

48. Sikdar S. K. Transport of organic acids through perfluorosulphonate polymeric membrane / S. K. Sikdar // *J. Membr. Sci.* – 1985. – V. 23. – P. 83-92.

49. Mahi B. El. Transport et extraction facilités de l'alpha-alanine à travers une membrane échangeuse de cations. Approche théorique et vérification expérimentale / B. El. Mahi. – These, Rouen. 1991.

50. Lair N. Transport facilité à travers une membrane ionique tubulaire. Contrôle des conditions hydrodynamiques et application à un acide amine: Thèse de doctorat, Université de Paris VI. – 1993. – 127 p.
51. Langevin D. CO₂ facilitated transport through functionalized cation-exchange membranes / D. Langevin, M. Pinoche, E. Selegny, M. Metayer, R. Roux // *J. Membr. Sci.* – 1993. – V. 82. – P. 51-63.
52. LeBlank O. H. Facilitated transport in ion-exchange membranes / O.H. LeBlank, W. J. Ward, S. L. Matson, S. G. Kimura // *J. Membr. Sci.* – 1980. – V. 6. – P. 339-343.
53. Metayer M. Facilitated transport and extraction of alanine through a tubular ionic membrane / M. Metayer, D. Langevin, M. Labbe, N. Leire // *Proceedings of the International Symposium of functionalized dense membranes and membrane processes, Pont-à-Mousson, Club EDF Membranes Ed.: Paris.* – 1992. – V. 5. – P. 90-92.
54. Legras M. Diffusion et transport facilité à travers les membranes sulfoniques planes et tubulaires. Influence de la forme ionique. Etude de la polarisation et de sa réduction par des tubulatures: Thèse de doctorat, Université de Rouen. – 2000. – 169 p.
55. Berthod A. Purification of amino acids and small peptides with hollow fibers / A. Berthod // *Analytica Chimica Acta.* – 1991. – Vol. 244. – P. 21-28.
56. Weiner S. A. Polarization characteristics of electro-dialytic demineralization / S. A. Weiner, P. M. Rapier, W. K. Baker // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* – 1964. – Vol. 3. – P. 126-129.
57. Невакшенова Е. Е. Физико-химические аспекты использования анионообменных мембран в процессах очистки амфолитсодержащих (NaHCO₃, NaH₂PO₄, KHC₄H₄O₆) сточных вод / Е. Е. Невакшенова: Дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: КубГУ, 2013. – 156 с.
58. Шуткина Е. А. Диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах дигидрофосфата натрия / Е. А. Шуткина, Е. Е. Невакшенова, Н. Д. Письменская, С. А. Мареев, В. В. Никоненко // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2015. – Т. 17, № 4. – С. 566-578.
59. Биотехнология / Под ред. Н. С. Егорова, В. Д. Самуилова. Кн.6:

Микробиологическое производство биологически активных веществ и препаратов / Быков В. А., Крылов И. А., Манаков М. Н. и др. – М.: Высш. шк. – 1987. – 143 с.

60. Безбородов А. М. Биосинтез биологически активных веществ микроорганизмами / А. М. Безбородов. – Ленинград: Изд-во «Медицина», 1969. – 247 с.

61. Рубан Е. Л. Биосинтез аминокислот микроорганизмами / Е. Л. Рубан, Н. М. Вербина, С. А. Бутенко, Р. К. Озолинь, Д. Г. Заринь. – М.: Наука, 1968. – 296 с.

62. Золотов Ю. А. Разделение и концентрирование в химическом анализе / Ю. А. Золотов // Рос. хим. журн. – 2005. – Т. 49, № 2. – С. 6-10.

63. Власова И. В. Определение водорастворимых витаминов в премиксах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / И. В. Власова, Е. Н. Масыкова, Л. А. Богданова, Н. Ю. Пермякова // Завод. лаб. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 9. – С. 25-27.

64. Мокшина Н. Я. Раздельное определение ароматических α -аминокислот и витаминов после экстракции из водных сред / Н. Я. Мокшина, Я. И. Коренман, О. А. Пахомова, А. В. Зыков // Аналитика и контроль. – 2009. – Т. 13, № 4. – С. 169-173.

65. Зыков А. В. Экстракционное разделение витаминов группы В синтетическими водорастворимыми полимерами / А. В. Зыков, Я. И. Коренман, Н. Я. Мокшина // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 1. – С. 96-101.

66. Коренман Я. И. Межфазное распределение α -аминокислот в многокомпонентных системах / Я. И. Коренман, Н. Я. Мокшина, О. А. Пахомова // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 2. – С. 272-275.

67. Ионообменные методы очистки веществ / под ред. Г. А. Чикина, О. Н. Мягкова. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. – 372 с.

68. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот / В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов, О. В. Бобрешова, И. В. Аристов, Д. Л. Котова. Воронеж: Изд-во РИЦ ЕФ ВГУ, 2003. – 300 с.

69. Csapo J. Separation and determination of the amino acids by ion exchange column

chromatography applying postcolumn derivatization / J. Csapo, K. Loki, Cs. Albert, Zs. Csapo-Kiss // *Acta Univ. Sapientiae, Alimentaria*, – 2008. – V. 5. – P. 5-29.

70. Хохлов В. Ю. Сорбция ароматических и гетероциклических аминокислот высокоосновными анионообменниками в многокомпонентных системах / В. Ю. Хохлов: Дис. ... док. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 2008. – 304 с.

71. Хванг С.-Т. Мембранные процессы разделения / С.-Т. Хванг, К. Каммермейер. – М.: Химия, 1981. – 464 с.

72. Москвин Л. М., Родионов О.В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. М. Москвин, О. В. Родионов. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 352 с.

73. Москвин Л. М. Мембранные методы разделения веществ в аналитической химии / Л. М. Москвин, Т. Г. Никитина // *Журн. аналит. химии*. – 2004. – Т. 59, № 1. – С. 6-22.

74. Агеев Е. П. Мембранные процессы разделения / Е. П. Агеев // *Критические технологии. Мембраны*. – 2001. – № 9. – С. 42-56.

75. Astrup T. Electrolytic desalting of amino acid with electronegative and electropositive membranes and the conversion of arginine into ornithine / T. Astrup, A. Stage // *Acta Chem. Scand.* – 1952. – V. 6. – P. 1302-1303.

76. Пат., кл. С 07 С, Франция, № 1466676. Precede de purification des acides amines // Sumitomo Chemical Co. – заявл. 14.01.66, опубл. 12.12.66.

77. Заболоцкий В. И. Исследование процесса глубокой очистки аминокислот от минеральных примесей электродиализом с ионообменными мембранам / В. И. Заболоцкий, Н. П. Гнусин, Л. Ф. Ельникова, В. М. Бледных // *Журн. прикл. Химии*. – 1986. – Т. 59, №1. – С. 140-145.

78. Garcia-Garcia V. The Application of Electrodialysis to Desalting an Amino Acid Solution / V. Garcia-Garcia, V. Montiel, J. Gonzalez-Garcia // *J. Chem. Educ.* – 2000. – V. 77, № 11. – P. 1477.

79. Choi J.-H. Structural effects of ion-exchange membrane on the separation of L-phenylalanine (L-Phe) from fermentation broth using electrodialysis / J.-H. Choi, S.-J. Oh, S.-H. Moon // *J. Chem. Technol Biotechnol.* – 2002. – V. 77. – P. 785-792.

80. Шапошник В. А. Выделение аминокислот из смесей веществ электродиализом с ионообменными мембранами / В. А. Шапошник, Т. В. Елисеева, А. Ю. Текучев, И. Г. Лущик // Теория и практика сорбционных процессов. – 1999. – Вып. 25. – С. 53-62.
81. Крисилова Е. В. Сорбция и гидратация в системе катионообменная мембрана – основная аминокислота – вода: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 2010. – 164 с.
82. Елисеева Т. В. Электродиализ растворов аминокислот с применением биполярных ионообменных мембраны / Т. В. Елисеева, А. Ю. Текучев, В. А. Шапошник, И. Г. Лущик // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, №4. – С. 492-495.
83. Елисеева Т. В. Стимулированный транспорт аминокислот через ионообменные мембраны / Т. В. Елисеева, В. А. Шапошник, И. Г. Лущик, А. С. Арутюнова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т.1, Вып. 4. – С. 600-605.
84. Шапошник В. А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе / В. А. Шапошник, А. С. Костючик, О. А. Козадерова // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 9. – С. 1155-1159.
85. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochim. Acta.* – 1984. – V. 29. – P. 151-158.
86. Wallace R. M. Concentration and separation of ions by Donnan membrane equilibrium / R. M. Wallace // *Ind. Eng. Chem.* – 1967. – V. 2. – P. 423-430.
87. Lonsdale H. K. The growth of membrane technology / H. K. Lonsdale // *J. Membr. Sci.* – 1982. – V. 10. – P. 81-181.
88. Rose S. A continuous long-term injector / S. Rose, J. F. Nelson // *Australian J. Exptl. Biol.* – 1955. – V. 33. – P. 415-420.
89. Graham T. On the law of the diffusion of gases / T. Graham // *J. Membr. Sci.* – 1995. – V. 100. – P. 17-21.

90. Graham T. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa / T. Graham // *J. Membr. Sci.* – 1995. – V. 100. – P. 27-31.
91. Wenzel K.-D. Dialysis of Persistent Organic Pollutants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Semipermeable Membranes. A Procedure Using an Accelerated Solvent Extraction Device / K.-D. Wenzel, B. Vrana, A. Hubert, G. Schuurmann // *Anal. Chem.* – 2004. – V. 76. – P. 5503-5509.
92. Strandberg B. Dialysis with Semipermeable Membranes as an Efficient Lipid Removal Method in the Analysis of Bioaccumulative Chemicals / B. Strandberg, P.-A. Bergqvist, C. Rappe // *Anal. Chem.* – 1998. – V. 70. – P. 526-533.
93. Kastenbaum M. A. The separation of molecular compounds by countercurrent dialysis: a stochastic process / Kastenbaum M. A. // *Biometrika.* – 1960. – V. 1-2. – P. 69-77.
94. Palatý Z. Separation of $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4$ mixture by diffusion dialysis / Z. Palatý, A. Žáková // *Desalination.* – 2004. – V. 169. – P. 277-285.
95. Snyder K. A. Diffusion and calibration properties of microdialysis sampling membranes in biological media / K. A. Snyder, C. E. Nathan, A. Yee, J. Stenken // *Analyst.* – 2001. – V. 126. – P. 1261-1268.
96. Palatý Z. Permeability of anion-exchange membrane for Cl^- ions. Dialysis of hydrochloride acid in the presence of nickel chloride / Z. Palatý, H. Bendová // *Membrane Water Treatment.* – 2010. – V. 1, № 1. – P. 39-47.
97. Madaeni S. S. Characterization of Lithium Ion Transport Via Dialysis Process / S. S. Madaeni, H. R. Godini // *Iranian Journal of Chemical Engineering.* – 2006. – V. 3, № 4. – P. 35-43.
98. Torto N. A study of microdialysis sampling of metal ions / N. Torto, J. Mwatseteza, G. Sawula // *Anal. Chem. Acta.* – 2002. – V. 456. – P. 253-261.
99. Yao D. Monitoring reactive oxygen species in vivo using microdialysis sampling and chemiluminescence detection as an alternative global method for total antioxidant capacity / D. Yao, A.G. Vlessidis, N.P. Evmiridis // *Anal. Chem. Acta.* – 2002. – V. 467. – P. 133-144.
100. Yao D. Microdialysis sampling and monitoring of uric acid in vivo by a

chemiluminescence reaction and an enzyme on immobilized chitosan support membrane / D. Yao, A. G. Vlessidis, N. P. Evmiridis // *Anal. Chem. Acta.* – 2003. – V. 448. – P. 23-30.

101. Котов В. В. Диализ щелочных почвенных экстрактов с использованием целлофановых мембран / В. В. Котов, Д. В. Ненахов, К. Е. Стекольников, О. В. Перегончая // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2008. – Т. 8, Вып. 5. – С. 732-738.

102. Narebska A. Separation of Carboxylic Acids from Carboxylates by Diffusion Dialysis / A. Narebska, M. Staniszewski // *Separation Science and Technology.* – 2008. – V. 43. – P. 490-501.

103. Hazarika S. A Quantitative Structure Activity Relationship Study on Permeation of Amino Acids in Enantioselective Membranes / S. Hazarika, N. N. Dutta, P. G. Rao // *J. Applied Membrane Science & Technology.* – 2006. – V. 2. – P. 13–29.

104. Manecke G. Trennung von Elektrolyten und Nichteurolyten mit Hilfe von ionenaustauscher Membranen / G. Manecke, H. Heller // *Z. Elektrochem.* – 1957. – V. 61, № 1. – P. 150-158.

105. Рожкова М. В. Разделение минеральных солей и неэлектролитов (этиленгликоля) диализом через ионообменные мембраны / М. В. Рожкова, А. Г. Рожкова, Е. В. Бутырская // *Журнал аналит. химии.* – 2007. – Т. 62, № 8. – С. 790-796.

106. Ng P. K. Mass transport characteristics of Donnan dialysis: The nickel sulfate system / P. K. Ng, D. D. Snyder // *J. Electrochemical Society.* – 1981. – V. 128, № 8. – P. 1714-1719.

107. Cox J. A. Separation of mixtures of cations by Donnan dialysis / J. A. Cox, E. Olbrych, K. Brajter // *Anal. Chem.* – 1981. – V. 53. – P. 1308-1309.

108. Akretche D.-E. Donnan dialysis of copper, gold and silver cyanides with various anion exchange membranes / D.-E. Akretche, H. Kerdjoudj // *Talanta.* – 2000. – V. 51. – P. 281-289.

109. Davis T. A. Donnan dialysis / T. A. Davis // *Membrane separations.* – 2000. – V. 2. – P. 1701-1707.

110. Nonaka T. Uphill and selective transport of uranyl ions through 2,3-epithiopropyl methacrylate-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid copolymer membranes / T. Nonaka, H. Ogawa, M. Morikawa, H. Egawa // *J. Applied Polymer Sci.* – 1992. – V. 45. – P. 285-292.
111. Wisniewski A. Donnan dialysis – a useful method of troublesome anion removal from water / A. Wisniewski, S. Kliber // *Environment protection engineering.* – 2008. – V. 34, № 2. – P. 95-103.
112. Sato K. Effects of the feed solution concentrations on the separation degree in Donnan dialysis for binary systems of amino acids / K. Sato // *J. Membrane Sci.* – 2002. – V. 196. – P. 211-220.
113. Sato K. Effects of the stripping solution concentrations on the separation degree in Donnan dialysis for binary systems of amino acids / K. Sato // *J. Membrane Sci.* – 2008. – V. 309. – P. 175-181.
114. Cox J. A. High sample convection Donnan dialysis / J.A. Cox, G.R. Litwinski // *Anal. Chem.* – 1983. – V. 55. – P. 1640-1642.
115. Cengeloglu Y. Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis / Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz, T. Buyukerkek, S. Gezgin // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2003. – V. 223. – P. 95-101.
116. Berdous D. Recovery of metals by Donnan dialysis with ion exchange textiles / D. Berdous, D.E. Akretche // *Desalination.* – 2002. – V. 114. – P. 213-218.
117. Wodzki R. Recovery of metals from Electroplating waste solutions and sludge. Comparison of Donnan dialysis and pertraction technique / R. Wodzki, P. Szczepanski, M. Pawlowski // *Polish J. of Environmental Studies.* – 1999. – V. 8, №2. – P. 111-124.
118. Durmaz F. Fluoride removal by Donnan dialysis with anion exchange membranes / F. Durmaz, H. Kara, Y. Cengeloglu, M. Ersoz // *Desalination.* – 2005. – V. 177. – P. 51-57.
119. Zheleznov A. Dialytic transport of carboxylic acids through an anion exchange membrane / A. Zheleznov, D. Windmoller, S. Korner, K.W. Boddeker // *J. Membr. Sci.* – 1998. – V. 139. – P. 137-143.

120. Miyoshi H. Diffusion coefficients of ions through ion exchange membrane in Donnan dialysis using ions of different valence / H. Miyoshi // *J. Membr. Sci.* – 1998. – V. 141. – P. 101-110.
121. Tor A. Transport of chromium through cation-exchange membranes by Donnan dialysis in the presence of some metals of different valences / A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, G. Arslan // *Desalination.* – 2004. – V. 170. – P. 151-159.
122. Igawa M. Donnan dialysis desalination / M. Igawa, K. Echizenya, T. Hayashita, M. Seno // *Chem. Lett.* – 1986. – V. 11. – P. 237-238.
123. Igawa M. Neutralization dialysis for deionization / M. Igawa, K. Echizenya, T. Hayashita, M. Seno // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1987. – V. 60. – P. 381-383.
124. Igawa M. Process for removing electrolyte / M. Igawa, K. Echizenya, T. Hayashita, M. Seno // Patent US 4,769,152; date 06.09.1988
125. German M. Hydrogen ion (H^+) in waste acid as a driver for environmentally sustainable processes: opportunities and challenges / M. German, A. K. SenGupta, J. E. Greenleaf // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – V. 47. – P. 2145–2150.
126. Bleha M. Neutralization dialysis for deionization / M. Bleha, G. A. Tishchenko // *J. Membr. Sci.* – 1992. – V. 73. – P. 305-311.
127. Wang G. Transport of glycine by neutralization dialysis / G. Wang, H. Tanabe, M. Igawa // *J. Membr. Sci.* – 1995. – V. 106. – P. 207-211.
128. Tanabe H. Separation of Weak Acids and Bases by Neutralization dialysis / H. Tanabe, H. Okochi, M. Igawa // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – V. 34. – P. 2450-2454.
129. Igawa M. Selective transport of aldehydes across an anion-exchange membrane via the formation of bisulfite adducts / M. Igawa, Y. Fukushi, T. Hayashita // *American Chem. Soc.* – 1990. – V. 29, № 5. – P. 857-861.
130. Igawa M. Transport Characteristics of Neutralization Dialysis and Desalination of Tap Water / M. Igawa, K. Mikami, H. Okochi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2003. – V. 76. – P. 437-441.
131. Dieye A. Elimination des Fluorures par la Dialyse Ionique Croisee / A. Dieye, C. Larchet, B. Auclair, C. Mar-Diop // *Eur. Polym. J.* – 1998. – V. 34. – P. 67–75.

132. Garmes H. Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis/ H. Garmes, F. Persin, J. Sandeaux, G. Pourcelly, M. Mountadar // *Desalination*. – 2002. – V. 145. – P. 287–291.
133. Cengeloğlu Y. Transport of hexavalent chromium through anion-exchange membranes / Y. Çengeloğlu, A. Tor, E. Kir, M. Ersoz // *Desalination*. – 2003. – V. 154. – P. 239–246.
134. Sato K. Modeling of ionic transport in neutralization dialytic deionization / K. Sato, T. Yonemoto, T. Tadaki // *J. Chem. Eng. Jpn.* – 1993. – V. 26. – P. 68-72.
135. Cherif M. Water desalination by neutralization dialysis with ion-exchange membranes: Flow rate and acid/alkali concentration effects / M. Cherif, I. Mkacher, L. Dammak, A. Ben Salah, K. Walha, D. Grande, V. Nikonenko // *Desalination*. – 2015. – V. 361. – P. 13–24.
136. Denisov G. A. Theoretical analysis of neutralization dialysis in the three-compartment membrane cell / G. A. Denisov, G. A. Tishchenko, M. Bleha, L. K. Shataeva // *J. Membr. Sci.* – 1995. – V. 98, № 1-2. – P. 13-25.
137. Sato K. The determination of diffusion coefficients of counter-ions in the ion-exchange membrane by means of batchwise Donnan dialytic experiments / K. Sato, T. Yonemoto, T. Tadaki // *J. Memb. Sci.* – 1990. – V. 53. – P. 215-227.
138. Быков В. А. Микробиологическое производство биологически активных веществ и препаратов / В. А. Быков, И. А. Крылов, М. Н. Манаков, Н. С. Марквичев, Л. М. Орлова, Н. В. Тарасова – М.: Высш. шк., 1987. – 143 с.
139. Ленинджер А. Основы биохимии / А. Ленинджер. – М.: Мир, 1985. – 368 с.
140. Якубке Х.-Д. Аминокислоты. Пептиды. Белки. / Х.-Д. Якубке, Х. Ешкайт. – М.: Мир, 1985. – 82 с.
141. Селеменев В. Ф. Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит-вода-аминокислота / В. Ф. Селеменев : Дис.... д-ра хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1993. – 712 с.
142. Майстер А. Биохимия аминокислот / А. Майстер. – М.: Химия, 1961. – 630 с.
143. Уайт А. Основы биохимии / А. Уайт, Ф. Хендлер, Э. Смит, Р. Хими, И. Леман. Т.1. – М.: Мир, 1981. – 535 с.

144. Филлипович Ю. Б. Основы биохимии / Ю. Б. Филлипович. – М.: Агар, 1999. – 512 с.
145. Березина Н. П. Электрохимия мембранных систем: учеб. пособие / Н. П. Березина. – Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2009. – 137 с.
146. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. / НИИТЭХИМ. – М., 1977. – 31 с.
147. Горячий Н. В. Электромембранные процессы. Учебное пособие / Н. В. Горячий. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – С. 36-52.
148. Демина О.А. Сравнение транспортно-структурных параметров анионообменных мембран отечественного и зарубежного производства / О.А. Демина, Н.П. Березина, Т. Сата, А.В. Демин // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 1002-1008.
149. Заболоцкий В. И., Лоза С. А., Шарафан М. В. Способ профилирования гетерогенных ионообменных мембран. Пат. 2284851 Рос. Федерация; № 2005101531/15; заявл. 24.01.2005; опубл. 10.10.2006, Бюл. № 28. 4 с.
150. Заболоцкий В. И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В. И. Заболоцкий, С. А. Лоза, М. В. Шарафан // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 10. – С. 1185-1192.
151. Лоза С. А. Физико-химические и транспортные характеристики профилированных ионообменных мембран для интенсивного электродиализа / С. А. Лоза: Дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: КубГУ, 2008. 175 с.
152. Березина Н. П. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Г. А. Дворкина, Н. В. Шельдешов. – Краснодар: Изд-во Кубан. Гос. Ун-та, 1999. – 82 с.
153. Глазкова И. Н. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран / И. Н. Глазкова, Л. П. Глухова. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1981. – 96 с.
154. Соколов В. Н. Количественный анализ порового пространства моренных глинистых грунтов по РЭМ изображениям / В. Н. Соколов, О. В. Разгулина, Д.

И. Юрковец, М. С. Чернов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 7. – С. 60-65.

155. Лопаткова Г. Ю. Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на их электрохимическое поведение в сверхпределных токовых режимах / Г. Ю. Лопаткова: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05. Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2006. 185с.

156. Васильева В. И. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран / В. И. Васильева, В. И. Заболоцкий, Н. А. Зайченко, М. В. Гречкина, Т. С. Ботова, Б. Л. Агапов // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2007. – № 2. – С. 7-17.

157. Сирота Е. А., Кранина Н. А., Васильева В. И. Свидетельство о государственной регистрации компьютерной программы № 2012610185. Зарегистрирована 10.01.2012.

158. Сирота Е. А., Васильева В. И., Акберова Э. М. Свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ № 2012619723. Зарегистрирована 26.10.2012.

159. Сирота Е. А., Васильева В. И., Акберова Э. М. Свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ № 2012619722. Зарегистрирована 26.10.2012.

160. Сирота Е. А. Разработка и экспериментальная апробация программного комплекса для определения доли ионопроводящей поверхности гетерогенных мембран по данным растровой электронной микроскопии / Е. А. Сирота, Н. А. Кранина, В. И. Васильева, М. Д. Малыхин, В. Ф. Селеменев // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2011. – № 2. – С. 53-59.

161. Шелудякова Л.А. Метод инфракрасной спектроскопии и его возможности для изучения строительных материалов: методические указания / Л. А. Шелудякова. – Новосибирск: НГАСУ, ИНХ СО РАН, 2002. – 16 с.

162. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1987. – 188 с.

163. Литтл Л. ИК спектры адсорбционных молекул / Л. Литтл; под ред. Лыгина. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
164. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М.: Высш. школа, 1971. – 264 с.
165. Углянская В. А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов / В. А. Углянская, Г. А. Чикин, В. Ф. Селеменев, Т. А. Завьялова. – Воронеж: ВГУ, 1989. – 208 с.
166. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров / под ред. И. В. Яминского. – Москва: Научный мир, 1997. – 88 с.
167. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. ГОСТ 2789-73. – Введ. 1973-04-23. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 6 с.
168. Зайченко Н. А. Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии / Зайченко, В. И. Васильева, О. В. Григорчук, М. В. Гречкина, Е. В. Богатиков // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2009. – № 1. – С. 5-14.
169. Новые методы анализа аминокислот, пептидов и белков. - М.: Мир, 1974. – 462 с.
170. Бернштейн Н. Я. Спектрофотометрический анализ в физической химии / Н. Я. Бернштейн, Ю. А. Каминский. – Л.: Химия, 1986. – 186 с.
171. Котова Д. Л. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах: учеб. пособие / Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Т. В. Елисеева– Воронеж: ЛОП ВГУ, 2004. – 55 с.
172. Дорохова Е. Н. Аналитическая химия. Физико–химические методы анализа / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высшая школа, 1991. – 256 с.
173. Бурриель-Марти Ф. Фотометрия пламени / Ф. Бурриель-Марти, Х. Рамирес-Муньос. – М.: Изд. иностр. лит., 1962. – 521 с.
174. Васильева В. И. Определение натрия в смеси с фенилаланином методом эмиссионной фотометрии пламени / В. И. Васильева, Е. А. Голева, К. Л. Чегерева // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии: материалы

Всерос. конф. Краснодар, 23-29 сентября. 2012 г. – С. 112.

175. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия. 1971. – 376 с.

176. Калюкова Е.Н. Титриметрические методы анализа: Учебное пособие / Е.Н. Калюкова. – Ульяновск: УлГТУ, 2008. – 108 с.

177. ГОСТ Р 53708-2009. Нефтепродукты. Жидкости прозрачные и непрозрачные. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. Москва, Стандартинформа, 2010. – 20 с.

178. Pecora В. J. Dynamic light scattering: Applications of Photon Correlation spectroscopy. New York and London: Plenum Press, 1985.

179. Serdyuk I. N. Methods in Molecular Biophysics / I. N. Serdyuk, N. R. Zaccai, J. Zaccai. – Cambridge: Cambridge University Press, 2007. – 1120 p.

180. Ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами / Ван де Хюлст. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 536 с.

181. Лопатин В. Н. Методы светорассеяния в анализе дисперсных биологических сред / В. Н. Лопатина, А. В. Приезжев, А. Д. Апонасенко. – М.: Физматлит, 2004. – 384 с.

182. Электронный ресурс. URL: <http://www.photocor.ru/>

183. Самсонов Г. В. Ионный обмен. Сорбция органических веществ // Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин. – Л: Наука, 1969. – 336 с.

184. Котова Д. Л. Равновесные характеристики процесса сорбции фенилаланина на сульфокатионите КУ-2×8 при различных температурах / Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, Т. В. Крысанова, А. Н. Зяблов // Журн. физ. химии. – 1998. – Т. 72, № 9. – С. 1676-1680.

185. Котова Д. Л. Закономерности сорбции фенилаланина и цистеина на сульфокатионите КУ-2х8 в растворе в присутствии цвиттерлитов / Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, О. И. Рожкова // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 7. – С. 1309-1311.

186. Самсонов Г. В., Меленевский А. Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии // Г. В. Самсонов, А. Т. Меленевский. – Л: Наука, 1986. – 229 с.
187. Демин А. А. Ионообменная сорбция биологически активных веществ / А. А. Демин, И. А. Чернова, Л. К. Шатаева. – СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2008. – 154 с.
188. Хохлова О. Н. Применение термодинамического подхода к описанию сверхэквивалентной сорбции веществ ионообменниками / О. Н. Хохлова // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 7-8. – С. 1243-1247.
189. Крисилова Е. В. Влияние боковых заместителей α -аминокислот на их сорбцию катионообменной мембраной / Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев, А. В. Крисилов, Г. Ю. Орос // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 10. – С. 1948-1952.
190. Kikuchi K. Sorption of amino acids by ion-exchange membranes / K. Kikuchi, S. Miyata, O. Takanashi // J. Chem. Eng. Jap. – 1994. – V. 21, № 3. – P. 391-398.
191. Котова Д. Л. Структурно-обусловленные межчастичные взаимодействия при сорбции аминокислот на сшитом катионообменнике / Д. Л. Котова: Дис. ... док. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 2004. – 356 с.
192. Трунаева Е. С. Квантово-химическое моделирование гидратации и ассоциации фенилаланина в растворе / Е. С. Трунаева, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56, № 6. – С. 1111-1115.
193. Хохлова О. Н. Некоторые особенности термодинамики необменной сорбции фенилаланина анионообменниками различной природы / О. Н. Хохлова // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 5. – С. 956-959.
194. Карлашова Т. С. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионообменниками из солянокислых растворов / Т. С. Карлашова, Е. С. Трунаева, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, Вып. 4. – С. 648-653.
195. Агупова М. В. Вязкостные, электропроводящие и спектральные свойства растворов моногидрохлорида лизина / М. В. Агупова, О. В. Бобрешова, С. И.

Карпов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, Вып. 1. – С. 117-122.

196. Роик Н.В. Сорбция ароматических аминокислот на дисперсном кремнеземе, химически модифицированном β -циклодекстрином // Н. В. Роик, Л. А. Белякова, М. А. Дзязько / ХФТП. – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 314-324.

197. He J. Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite / J. He, S. Hong, L. Zhang, F. Gan, Y.-S. Ho // Fresenius Environmental Bulletin. – 2010. – V. 19, № 11a. – P. 2651-2656.

198. Rengaraj S. Adsorption characteristics of Cu (II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis / S. Rengaraj, J.-W. Yeon, Y. Kim, Y. Jung, Y.-K. Ha, W.-H. Kim // J. of Hazardous materials. – 2007. – V. 143. – P. 469-477.

199. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы // Ю. Г. Фролов. – М.: Химия. – 1988. – 464 с.

200. Ng J. C. Y. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan // J. C. Y. Ng, W. H. Cheung, G. McKay / Chemosphere. – 2003. – V. 52. – P. 1021-1030.

201. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии // С. С. Воюцкий. – М.: Химия. – 1976. – 512 с.

202. Wong Y. C. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan / Y. C. Wong, W. H. Cheung, Y. S. Szeto // Langmuir. – 2003. – V. 19. – P. 7888–7894.

203. Redlich O. A useful adsorption isotherm / O. Redlich, D. L. Peterson // J. Phys. Chem. – 1959. – V. 63, № 6. – P. 1024-1030.

204. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость // С. Грег, К. Синг. Москва: Мир, 1984. – 306 с.

205. Amanollah E. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption / E. Amanollah // Adsorption. – 2009. – V. 15, № 1. – P. 65–73.

206. Ebadi A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? / A. Ebadi, J. S. S. Mohammadzadeh, A. Khudiev // Adsorption. – 2009. – № 15. – P. 65–73.

207. Васильева С. Ю. Равновесная сорбция α – токоферола на модифицированном клиноптилолите / С. Ю. Васильева: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 2014. 138 с.
208. Крисилова Е. В. Оценка влияния сорбции аминокислоты на состояние поверхности ионообменных мембран по данным метода атомно-силовой микроскопии / Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, Г. Ю. Орос // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 36-39.
209. Васильева В. И. Измерение коэффициентов диффузии в ионообменных мембранах методом лазерной интерферометрии / В. И. Васильева, В. А. Шапошник, О. В. Григорчук, Е. О. Овчаренко // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, № 1. – С.139-144
210. Васильева В. И. Взаимное влияние аминокислоты и моносахарида при диффузии через сульфокатионообменную мембрану / В. И. Васильева, О. В. Григорчук, Е. О. Овчаренко // Журнал физической химии. – 2003. – Т. 77, № 12. – С. 2256-2261.
211. Гнусин Н. П. Диффузия электролита через ионообменные мембраны / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, А. А. Шурденко, О. П. Ивина // Журн. физ. химии. – 1994. – Т. 68, № 3. – С. 565-570.
212. Гнусин Н. П. Диффузия хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 / Н. П. Гнусин, О. П. Ивина // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 9. – С. 2461-2468.
213. Вейсов Б. К. Электрохимическое исследование системы сульфокатионит КУ-2- NaCl - CaCl_2 / Б. К. Вейсов, В. Д. Гребенюк // Химия и технология воды. – 1985. – Т. 7, № 3. – С. 32-35.
214. Заболоцкий В. И. Стационарная диффузия электролита / В. И. Заболоцкий, К. А. Лебедев, А. А. Шудренко // Электрохимия. – 1989. – Т. 25, № 7. – С. 913-918.
215. Гнусин Н. П. Физико-химические принципы тестирования ионообменных мембран / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, О. А. Демина, Н. А. Кононенко // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 173-182.

216. Толстогузов В. Б. Искусственные продукты питания. Новый путь получения пищи и его перспективы. Научные основы производства / В. Б. Толстогузов. – М.: Наука, 1978. – 231 с.
217. Дебабов В. Г. Новые подходы к селекции высокопродуктивных штаммов – продуцентов аминокислот / В. Г. Дебабов // Микробиологический и энзиматический синтез аминокислот. – Пущино, 1980. – С. 5-6.
218. Основные проблемы технологии выделения и очистки аминокислот и пути их решения / А. Ф. Шолин, Т. М. Поздняков, Э. С. Вернер и др. // Микробиологический и энзиматический синтез аминокислот. – Пущино, 1980. – С. 40-42.
219. Сафонова Э. М. Успехи в области синтеза и производства аминокислот / Э. М. Сафонова, В. К. Беликов // Успехи химии. – 1974. – Т. 43, № 9. – С. 1575-1609.
220. Шельдешов Н. В. Электропроводность ионообменных мембран с профилированной поверхностью / Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий, С. А. Лоза // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4, № 4. – С. 261.
221. Шапошник В. А. Кинетика электродиализа // В. А. Шапошник. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. – 176 с.
222. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярные взаимодействия / Г. Цундель. – М.: Мир, 1979. – 404 с.
223. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
224. Буховец А. Е. Массоперенос тирозина и фенилаланина в электромембранных системах / А. Е. Буховец: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 2011. – 149 с.