

На правах рукописи



Голева Елена Алексеевна

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент
Васильева Вера Ивановна

Официальные оппоненты:

Письменная Наталья Дмитриевна, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», факультет химии и высоких технологий, кафедра физической химии, профессор

Лазарев Сергей Иванович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», технологический институт, кафедра прикладной геометрии и компьютерной графики, заведующий

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Защита состоится 02 марта 2017 г. в 16⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

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

Автореферат разослан 28 декабря 2016

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сладкопеев Борис Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы, показаны новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены защищаемые положения, приведены данные об апробации работы, структуре и объеме диссертации.

В первой главе обобщены и проанализированы современные представления о механизмах ионного транспорта в ионообменных мембранах. Показано, что при анализе трансмембранного переноса амфолитов необходимо учитывать их способность к трансформации в зависимости от рН среды и возможность межмолекулярных взаимодействий. Показана актуальность применения мембранных методов для выделения и разделения аминокислот. На основе анализа литературы проведено обоснование выбора цели, задач и методов исследования.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» описаны объекты, методы и методики исследования. В качестве объектов исследования выбраны гетерогенные ионообменные мембраны с гладкой и геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью. Катионообменная мембрана МК-40, содержащая сильнокислотный ионообменник КУ-2, и анионообменная мембрана МА-40 на основе полифункционального анионообменника смешанной основности ЭДЭ-10П выпускаются в промышленном масштабе ООО ОХК «Щекиноазот» (Россия). Экспериментальные образцы этих же мембран с профилированной поверхностью (рис. 1) изготовлены ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология», г. Краснодар. Известно, что использование профилированных ионообменных мембран для деминерализации растворов методом электродиализа значительно повышает эффективность процесса, так как позволяет совместить деполяризацию с увеличением поверхности массообмена.

Сравнение свойств профилированных и гладких мембран выявило влияние модификации на физико-химические и структурные характеристики (табл.1).

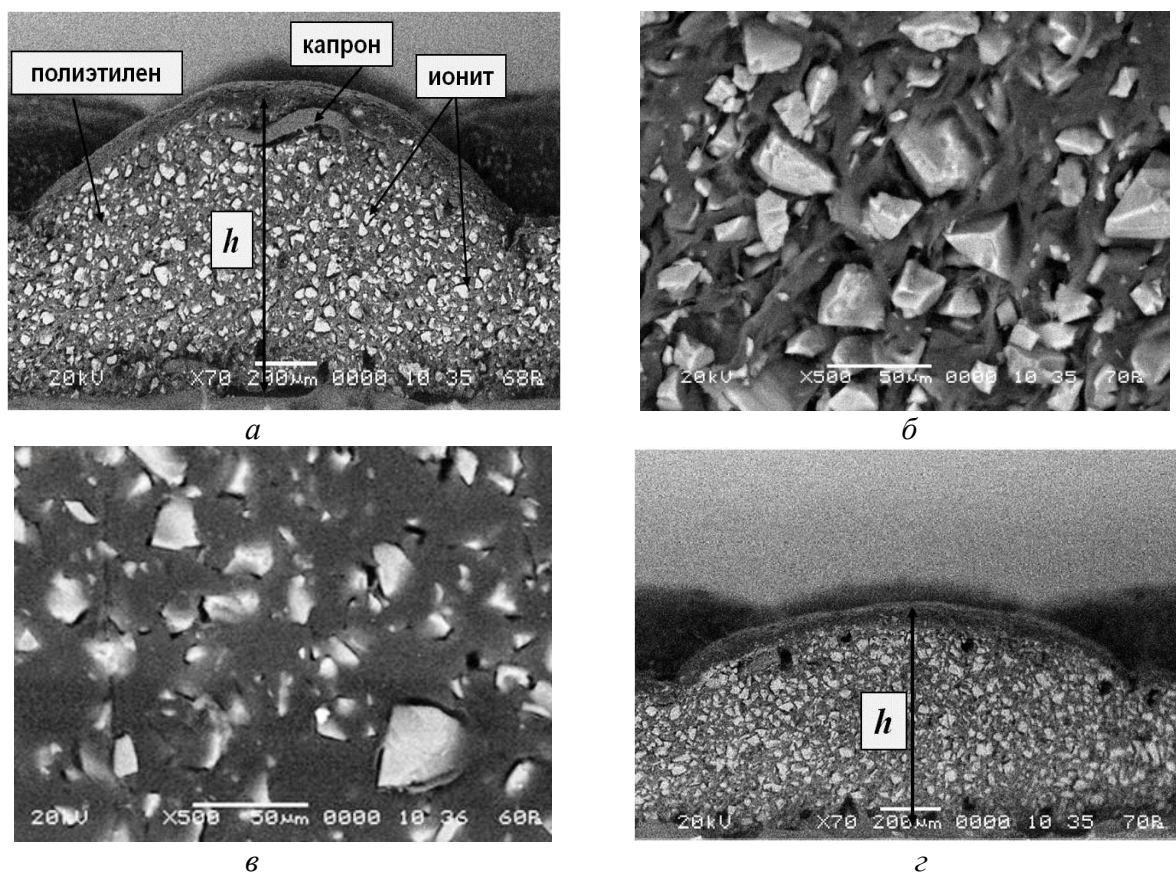


Рис. 1. РЭМ-изображения сечения (а, з) и поверхности профилированной (б) и гладкой (в) мембраны МК-40 в набухшем состоянии после кондиционирования (а-в) и контакта с фенилаланином (з) при увеличении 70 (а, з) и 500 (б, в); h – высота элемента профиля, 10^{-4} м: 7,1 (а), 6,2 (в).

Таблица 1

Физико-химические и структурные характеристики ионообменных мембран

Показатель	МК-40	МА-40	МК-40пр	МА-40пр
Фиксированные группы	-SO ₃	≡N, ₃ NH ⁺ , -NH ₂ ⁺	-SO ₃	≡N, ₃ NH ⁺ , -NH ₂ ⁺
Полная обменная ёмкость по 0,1 моль/дм ³ NaOH(HCl) Q, ммоль/Гсухого образца	2,31±0,1	3,93±0,2	2,50±0,1	4,27±0,2
Влагосодержание W, %	32,9±2	37,4±3	41,6±1	44,1±2
Толщина в набухшем состоянии, 10 ⁻⁶ м	540±10	510±20	650±10	590±20
Доля ионообменника на поверхности, %	14,7±0,3	11,2±0,8	31,3±0,3	27,3±0,2
Поверхностная пористость, %	2,0±0,2	2,3±0,3	8,0±0,2	8,5±0,2
Средневзвешенный радиус, 10 ⁻⁶ м ионообменника	3,4±0,4	6,5±0,4	4,7±0,4	7,2±0,4
макропор	1,8±0,4	2,3±0,3	3,5±0,4	4,4±0,4

В качестве исследуемых растворов были выбраны индивидуальные и смешанные водные растворы неполярной нейтральной алкилароматической аминокислоты фенилаланина и минеральной соли – хлорида натрия или дигидрофосфата калия. Смешанные растворы моделировали состав смесей аминокислоты с неизрасходованными при микробиологическом синтезе минеральными компонентами. Фенилаланин и дигидрофосфат калия являются типичными амфолитами, т.е. веществами, которые вступают с

водой в реакции протолиза с образованием ионов H_3O^+ и OH^- и меняют зарядность в зависимости от pH раствора. В модельных растворах фенилаланин находился преимущественно в виде биполярных ионов, так как pH имел значения, близкие к величине изоэлектрической точки фенилаланина $pI=5,91$.

Сорбцию фенилаланина на ионообменных мембранах осуществляли при температуре 295 ± 2 К в статических условиях методом переменных концентраций при постоянном перемешивании раствора. Диализ проводили в стационарном режиме, достижение которого определялось по постоянству концентрации компонентов в пермеате. Исследуемый раствор подавали с помощью регулируемых зажимов в одну из секций двухсекционного проточного диализатора, а через смежную приемную секцию в режиме противотока пропускали при доннановском диализе – дистиллированную воду, при обменном – растворы кислоты или щелочи. Нейтрализационный диализ, включающий пропускание смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли в среднюю секцию трехсекционного диализатора, разделенного катионо- и анионообменными мембранами, проводили с рециркуляцией потока. Объем деминерализуемого раствора составлял 1 дм^3 , кислоты и щелочи – 2 дм^3 .

Аналитический контроль концентрации аминокислоты осуществляли методом абсорбционной спектроскопии при $\lambda=257$ нм ($S_r=0,015$), фосфат-ионов при $\lambda=670$ нм, катионов Na^+ и K^+ – методом эмиссионной фотометрии пламени ($S_r=0,07$), хлорид-ионов – методом аргентометрии ($S_r=0,03$). Для определения динамической вязкости водных растворов фенилаланина использовали капиллярный вискозиметр с висязим уровнем Уббелодде при диаметре капилляра $0,37$ мм (ошибка $0,1\%$). Размер частиц в водных растворах фенилаланина исследовали методом динамического рассеяния света (фотонная корреляционная спектроскопия) на приборе Photocor-Complex (Россия), позволяющем проводить измерения размера частиц в диапазоне от 1 нм до 5 мкм (ошибка $<10\%$).

Микроскопические исследования мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6380 LV (Япония) с регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом, что позволило исследовать в низковакуумном режиме поверхность и срез мембран в рабочем (набухшем) состоянии. Визуализацию морфологии поверхности мембран осуществляли с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе корпорации NT-MDT модели SolverP47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздушно-сухих образцах. Функциональный анализ сухих и набухших образцов мембран проводили методом инфракрасной спектроскопии на спектрометре Vertex-70 с однолучевой схемой фирмы Bruker (Германия) в интервале волновых чисел $4000 - 550 \text{ см}^{-1}$ (ошибка $1-3\%$).

В третьей главе «Особенности сорбции фенилаланина на профилированных ионообменных мембранах» представлены результаты по сравнительному анализу равновесия сорбции аминокислоты на ионообменных мембранах с гладкой и профилированной поверхностью. Обсужден механизм и рассчитаны характеристики сорбционного процесса (коэффициенты сорбционного равновесия и распределения).

На рис. 2 представлено сравнение изотерм сорбции фенилаланина из водных растворов на исходной сульфокатионообменной мембране и с профилированной поверхностью.

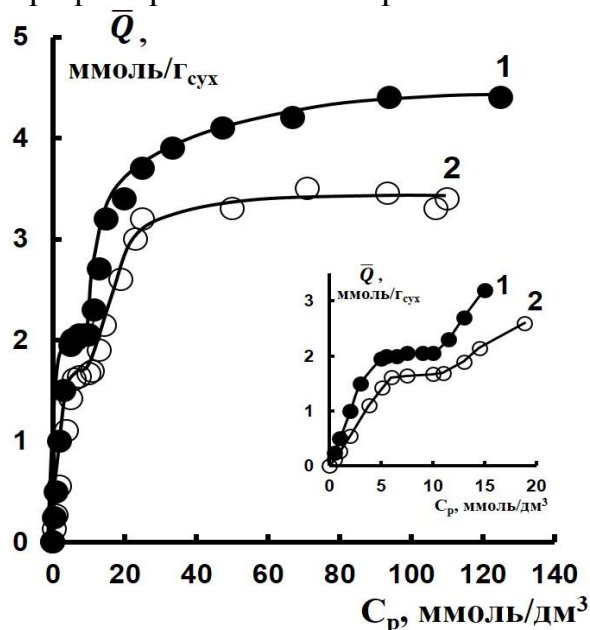
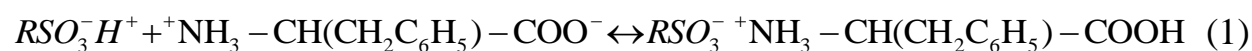


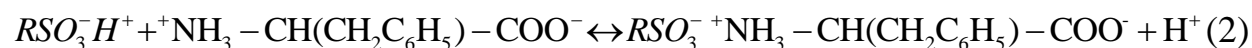
Рис. 2. Изотермы сорбции фенилаланина на мембране МК-40 (H^+) с профилированной (1) и гладкой (2) поверхностью.

Аналогичная форма изотерм сорбции позволяет предположить одинаковый механизм сорбционного процесса, однако количества поглощенной аминокислоты отличаются. Основная причина заключается в том, что профилирование мембран приводит к увеличению доли активной поверхности, занятой зернами ионита, общей пористости и влагосодержания (табл.1).

В области низких концентраций аминокислоты соотношение ионных форм фенилаланина в исходных растворах с $pH=5,50-5,60$ позволяет предположить механизм сорбции по реакции (1) с присоединением протона сульфогруппы к карбоксильной группе аминокислоты и образованием катиона в фазе мембраны



и по реакции (2) с вытеснением иона водорода в равновесный раствор



Данные ИКС указывают на появление в спектре исходной мембраны валентных колебаний групп $-C=O$ в связанной с молекулами воды диссоциированной (1533 см^{-1}) и недиссоциированной (1736 см^{-1}) группе $COOH$, что свидетельствует о том, что оба процесса реализуются одновременно. Однако, более значительный рост изменения интенсивности полос поглощения от концентрации фенилаланина для колебаний недиссоциированной карбоксильной группы (рис. 3) и установленное отсутствие эквивалентности ионного обмена являются подтверждением, что с увеличением концентрации аминокислоты сорбция на сульфокатионообменной мембране МК-40 в водородной форме

преимущественно протекает по реакции протонирования биполярных ионов фенилаланина в фазе мембраны.

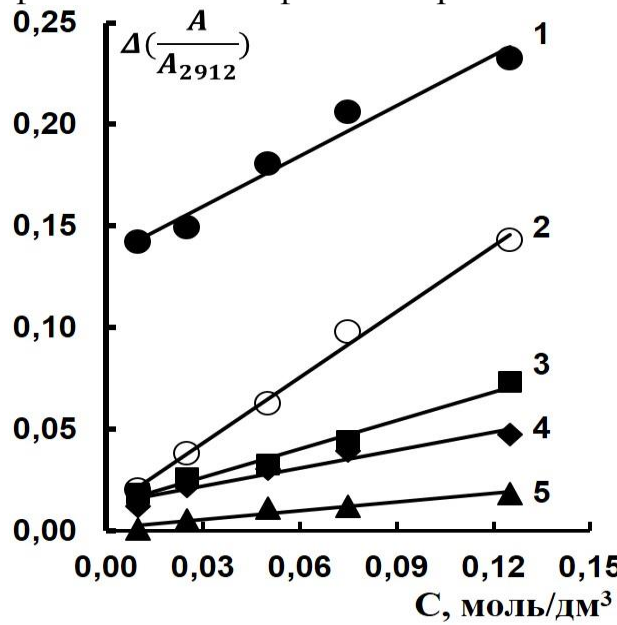


Рис. 3. Изменение относительной интенсивности полос поглощения от концентрации фенилаланина для связи $^+NH_3...COO^-$ 1638 cm^{-1} (1); колебаний групп $-C=O$ в недиссоциированной 1736 cm^{-1} (2) и диссоциированной 1533 cm^{-1} (3) группе $COOH$; валентных 3026 cm^{-1} (4) и деформационных 1082 cm^{-1} (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 cm^{-1} .

Образование плато в области низких концентраций растворов свидетельствует о монослойном закреплении отдельных биполярных ионов аминокислоты на реакционных центрах матрицы ионообменника. Резкое увеличение количества сорбированного вещества при концентрациях равновесного раствора $C > 0,01$ моль/дм³ с превышением обменной емкости по минеральным ионам свидетельствует о полимолекулярном закреплении аминокислоты в фазе мембраны. Максимальная сорбционная ёмкость для мембран с профилированной и гладкой поверхностью составила 1,76 и 1,51 от полной обменной емкости соответственно. Сорбционная ёмкость по фенилаланину гранульного сульфокатионообменника КУ-2×8 меньше и составляет 1,30 от его полной обменной емкости по минеральным ионам. Данный факт свидетельствует о большей сорбционной способности мембраны, содержащей 65% ионообменника, из-за наличия в её структуре макропор, в которых реализуются сорбат-сорбатные взаимодействия за счет водородных, дисперсионных связей и межплоскостного π - π взаимодействия (стэкинг-взаимодействия) ароматических колец. Аргументом кооперативного характера взаимодействия фенилаланина являются результаты независимого анализа его водных растворов методами вискозиметрии и фотонной корреляционной спектроскопии. Диапазону концентраций аминокислоты от 0,022 до 0,035 моль/дм³ соответствует область плато концентрационной зависимости приведенной вязкости, указывающая на формирование устойчивых конфигураций ассоциатов с гидродинамическими радиусами r_h 20-50 нм и 90-100 нм. Максимальное содержание более крупных агломератов с $r_h = 150-200$ нм соответствует экстремуму приведенной вязкости в области концентраций фенилаланина 0,06 моль/дм³.

Анализ результатов сорбционных экспериментов, ИК-спектроскопических исследований и данных литературы позволяет предположить следующую схему ассоциативных структур в растворе порового пространства сульфокатионообменной мембраны (рис. 4).

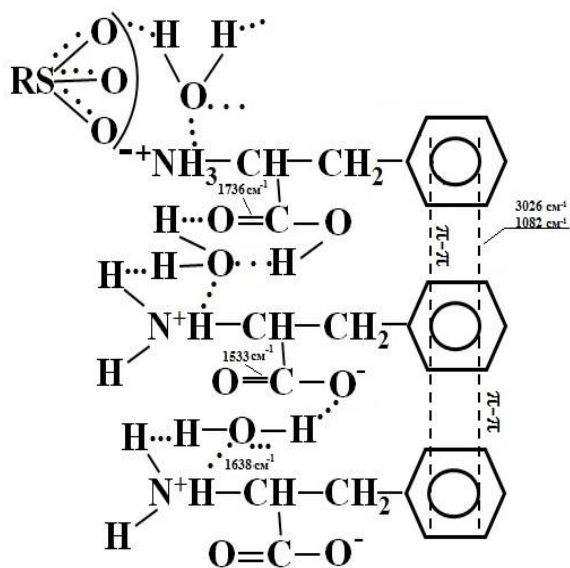


Рис. 4. Схема образования ассоциативных структур в системе фенилаланин-сульфокатионообменная мембрана.

Для количественного описания равновесий сорбции в интервале концентраций, соответствующих образованию монослоя фенилаланина, применяли уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха, во всем диапазоне концентраций изотерму сорбции описывали уравнениями теории полимолекулярной сорбции БЭТ, адаптированной для жидких сред.

Сорбция из разбавленных растворов аминокислоты на всех исследуемых мембранах с большей достоверностью описывается уравнением Ленгмюра (модель ограниченной адсорбции в монослое). Максимальными величинами константы сорбционного равновесия образования монослоя $K_L=3,80$ $\text{дм}^3/\text{ммоль}$ и предельной ёмкости монослоя $Q_{\text{mono}}=2,11$ $\text{ммоль}/\text{г}_{\text{сух}}$ характеризуется профилированная сульфокатионообменная мембрана.

В четвертой главе «Сопряженный диффузионный перенос аминокислоты и минеральной соли при стационарном диализе с ионообменными мембранами» изучен перенос фенилаланина и минеральных компонентов из индивидуальных и смешанных растворов через профилированные мембраны с целью выявления возможности использования доннановского диализа как метода их разделения.

При изучении возможности интенсификации диализа путем направленного выбора мембран с повышенными транспортными характеристиками нами было установлено, что профилирование поверхности мембран увеличивает скорость массопереноса аминокислоты и минеральных компонентов в 6-8 раз из-за роста поверхности массообмена, изменений микроструктуры, а также вследствие дополнительного механизма доставки вещества к поверхности мембраны за счет формирования на элементах профиля поверхности областей с возвратным движением раствора.

В области разбавленных растворов диффузионный поток фенилаланина через сульфокатионообменную мембрану в водородной форме значительно превышал поток электролита (рис. 5). Причиной является сочетание диффузионного транспорта аминокислоты с реакцией протонирования в фазе мембраны, известное как явление «облегченной» диффузии. Реакция протонирования биполярных ионов аминокислоты ионами водорода (противоионами мембраны) на границе раздела фаз и внутри мембраны вызывает дополнительный механизм, повышающий интенсивность транспорта, так как катионы аминокислоты более легко, чем биполярные ионы, диффундируют в сульфокатионообменной мембране.

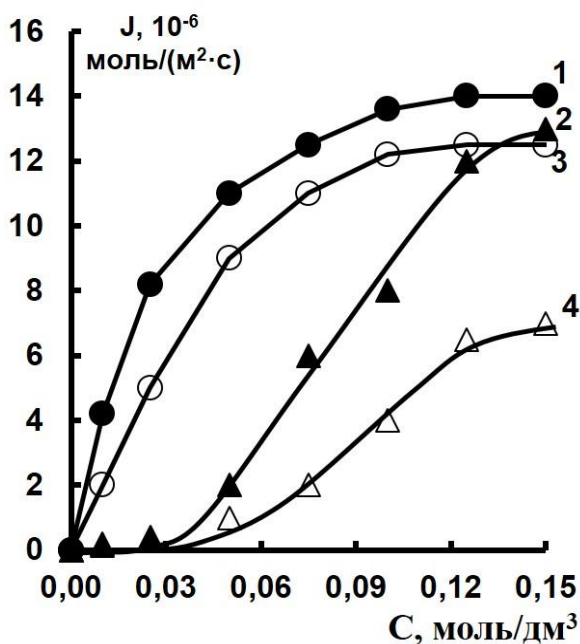


Рис. 5. Концентрационная зависимость потоков фенилаланина (1, 3) и хлорида натрия (2, 4) при диализе растворов индивидуальных компонентов (1, 2) и эквимольных смесей (3, 4) через профилированную мембрану МК-40пр (H^+).

Низкие потоки хлорида натрия через сульфокатионообменную мембрану являются следствием ограничения диффузии электролита по механизму доннановского исключения. Для диффузионного переноса компонентов из смешанных растворов через профилированные ионообменные мембраны выявлен конкурентный характер сопряжения потоков. Установлен антибатный характер зависимостей коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МК-40пр от концентрации электролита и амфолитов как в растворах индивидуальных компонентов, так и смесей (рис. 6).

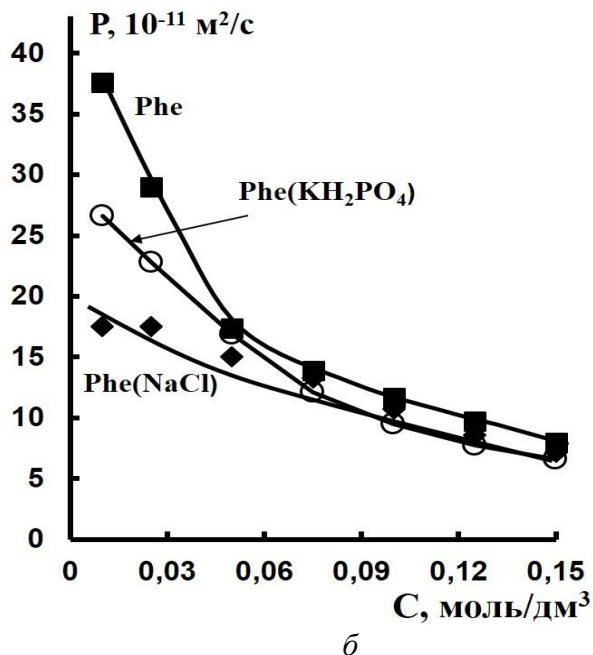
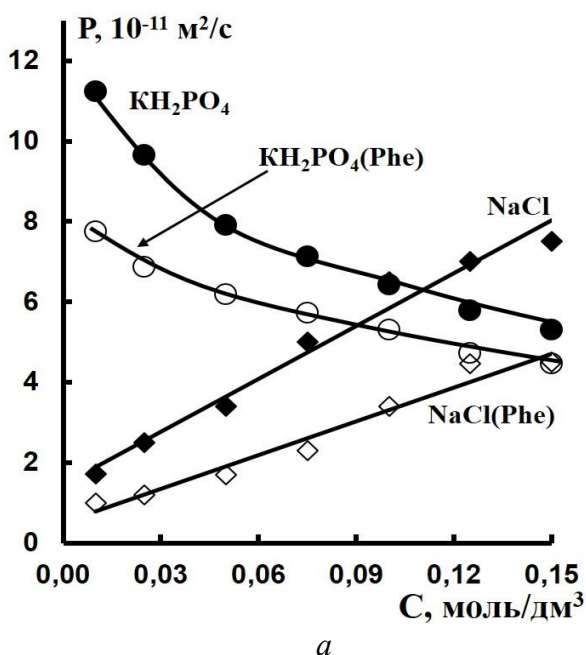


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МК-40пр(H^+) в растворах минеральных компонентов (а) и фенилаланина (б). Растворы: индивидуальные NaCl, KH_2PO_4 , Phe компоненты и эквимольные смеси NaCl(Phe), Phe(NaCl), KH_2PO_4 (Phe), Phe(KH_2PO_4).

Характер концентрационной зависимости коэффициента диффузионной проницаемости сильного электролита NaCl имеет традиционно возрастающий вид из-за уменьшения электростатического вытеснения коионов из фазы мембраны. При увеличении концентрации растворов амфолитов (Phe и KH_2PO_4) установлено снижение проницаемости

сульфокатионообменной мембраны. В работах Письменской Н.Д. и сотр. причинами роста диффузионной проницаемости анионообменных мембран с разбавлением индивидуального раствора NaH_2PO_4 указаны рост необменно сорбируемого электролита, расширение пор мембраны вследствие внедрения в них сильно гидратированных ионов минерального амфолита и увеличение влагоёмкости. После контакта с фенилаланином вследствие гидрофобизации и уменьшения в два раза влагосодержания сульфокатионообменной мембраны установлено уплотнение её структуры, которое проявляется в уменьшении как высоты (рис. 1), так и радиуса элементов профиля мембраны. Методом РЭМ подтверждено уменьшение количества и размеров макропор на поверхности и в объеме мембраны, выявлено падение общей пористости мембраны в три раза. В отличие от минерального амфолита KH_2PO_4 основными причинами установленных эффектов и снижения проницаемости мембраны при увеличении концентрации внешнего раствора аминокислоты являются образование пространственных ассоциатов фенилаланина в поровом пространстве мембраны (рис. 4) и гидрофобные взаимодействия биполярных ионов с матрицей ионообменника, тормозящие перенос аминокислоты.

Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны в растворах аминокислоты во всем изученном интервале концентраций имел более высокие значения соответствующих величин для растворов минеральных компонентов, что дает возможность их эффективного разделения.

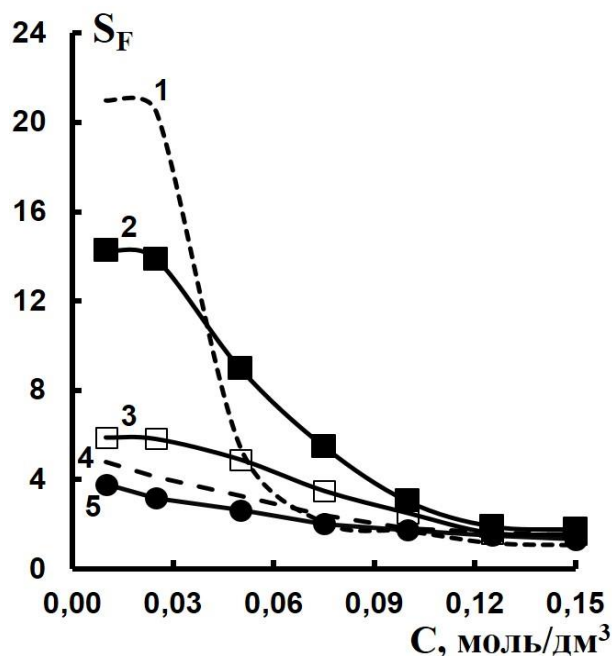


Рис. 7. Зависимость фактора разделения от концентрации эквимолярных растворов фенилаланина и минеральных солей при диализе через мембрану МК-40 (H^+) с профилированной (1, 2, 4, 5) и гладкой (3) поверхностью. Минеральные соли: NaCl (1, 2, 3), KH_2PO_4 (4, 5); без учета сопряжения потоков (штриховая линия: 1, 4).

При диализе эквимолярных смесей максимальная величина фактора разделения S_F , рассчитанного как отношение концентраций аминокислоты и минерального компонента в пермеате к их отношению в исходном растворе, наблюдалась в области разбавленных растворов (рис. 7). Расчет величины S_F с использованием значений концентраций растворов при диффузии аминокислоты и минеральной соли из индивидуальных растворов показал, что сопряжение потоков приводит к менее эффективному разделению веществ.

В пятой главе «Деминерализация раствора смеси фенилаланина и хлорида натрия методом обменного диализа» представлены результаты по избирательному трансмембранному переносу минеральных ионов и аминокислоты через профилированные ионообменные мембраны при нейтрализационном диализе.

Результаты исследования селективного извлечения ионов натрия из смешанного раствора с фенилаланином обменным диализом представлены в виде зависимостей потоков компонентов через мембрану МК-40пр и показателя кислотности среды отдающего раствора от концентрации кислоты в принимающем растворе (рис. 8).

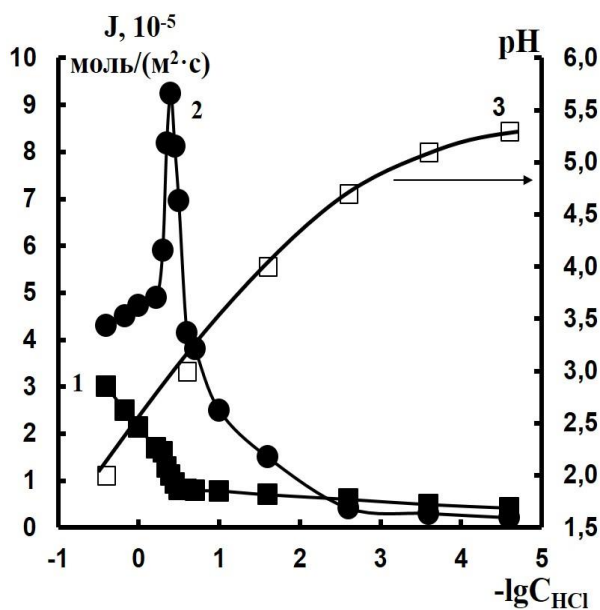


Рис. 8. Зависимость потоков фенилаланина (1), ионов натрия (2) и pH в растворе ретентата (3) от концентрации кислоты в принимающем растворе при обменном диализе раствора эквимольной смеси $C_0(\text{NaCl})=C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

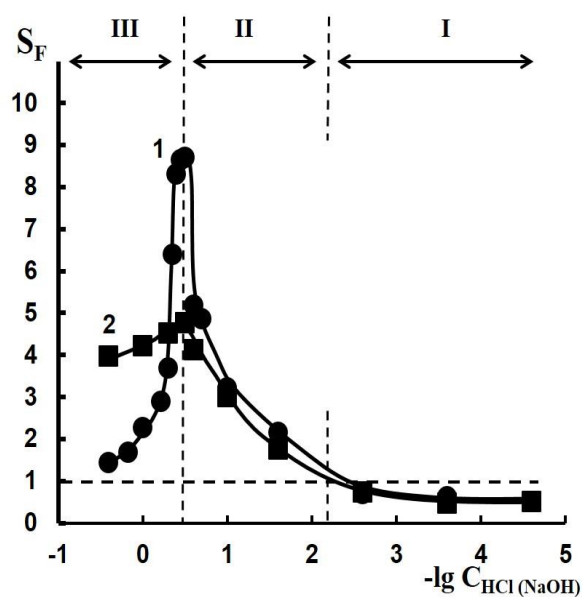


Рис. 9. Зависимость фактора разделения S_F минерального иона и аминокислоты от концентрации кислоты (щелочи) в принимающем растворе при обменном диализе с мембранами МК-40пр (1) и МА-40пр (2) раствора эквимольной смеси $C_0(\text{NaCl})=C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

При диализе индивидуальных растворов минеральной соли использование высоких концентраций кислоты в принимающем растворе ускоряет перенос противоионов. При диализе водно-солевого раствора фенилаланина увеличение кислотности принимающего и, соответственно, отдающего растворов смещает равновесие протолитической реакции биполярных ионов аминокислоты с водородными ионами в сторону образования катионов фенилаланина, что интенсифицирует обменную составляющую потока аминокислоты через мембрану и приводит к падению переноса ионов натрия.

В отличие от доннановского диализа, характеризующегося селективным переносом аминокислоты, при обменном диализе смешанного раствора фенилаланина и хлорида натрия на экспериментальной зависимости фактора разделения от кислотности принимающего раствора можно выделить три участка (рис. 9). На первом участке фактор разделения S_F , рассчитанный как

отношение концентраций ионов минеральной соли к концентрации фенилаланина в пермеате к отношению их концентраций в исходном растворе, имел значения меньше единицы. При концентрации кислоты в принимающем растворе $4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, соответствующей значению рН=4,7 в отдающем растворе и содержанию биполярных ионов и катионов фенилаланина 99,24% и 0,75% соответственно, обнаружена инверсия селективности мембраны. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты (щелочи) установлен рост S_F вследствие увеличения степени выделения минеральных ионов из раствора. На третьем участке наблюдалось падение фактора разделения за счет конкурентного переноса ионов фенилаланина, образующихся вследствие протолиза биполярных ионов аминокислоты в фазах раствора и мембраны.

Оценка типа кинетики диффузионного процесса в мембранной системе показала, что величины относительного диффузионного сопротивления мембран r_d (отношение проницаемости диффузионного слоя к проницаемости мембраны) в растворах хлорида натрия были выше для анионообменной мембраны и в зависимости от кислотности принимающего раствора массоперенос контролируется как фазой мембраны, так и фазой раствора. В условиях реализации внутридиффузионного типа кинетики ($r_d \gg 1$) при концентрациях кислоты (щелочи) менее 0,3 моль/дм³ с использованием данных кинетических зависимостей потоков противоионов, полной обменной ёмкости Q_0 и толщины d мембран были рассчитаны эффективные коэффициенты взаимодиффузии ионов $\bar{D}_{ij} = J_{\max} d / Q_0$, где J_{\max} – максимальный диффузионный поток в начале процесса.

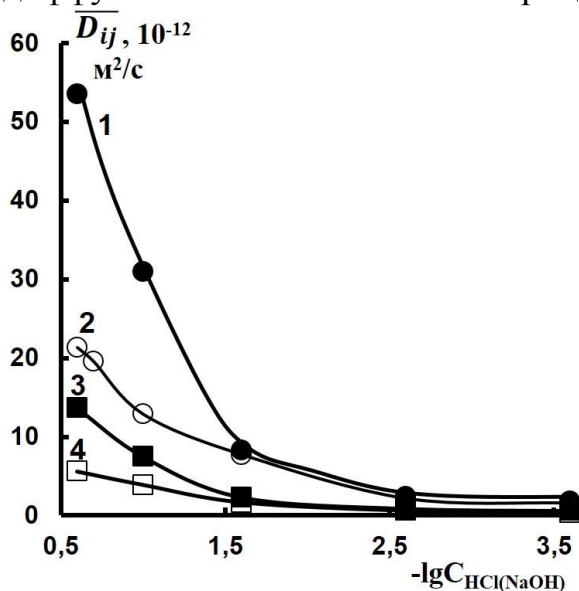


Рис. 10. Зависимость эффективных коэффициентов взаимодиффузии ионов H^+/Na^+ (1, 2) и OH^-/Cl^- (3, 4) от кислотности принимающего раствора при обменном диализе индивидуального раствора хлорида натрия (1, 3) и смеси с фенилаланином (2, 4).

Результаты расчета (рис. 10) позволяют объяснить более высокие потоки противоионов через катионообменную мембрану МК-40пр по сравнению с анионообменной мембраной МА-40пр как следствие более высокой скорости ионного обмена H^+-Na^+ ионов по сравнению с OH^-Cl^- в фазе мембраны.

При деминерализации растворов хлорида натрия методом нейтрализационного диализа разница в потоках взаимодиффузии ионов H^+/Na^+ через катионообменную мембрану и OH^-/Cl^- ионов через анионообменную мембрану вызывает колебания значений рН в отдающем растворе (рис. 11), выявленные ранее в работах по кинетике

нейтрализационного диализа (Bleha M., Денисов Г.А., Sato K., Dammak L., Никоненко В.В.). При деминерализации водно-солевых растворов фенилаланина в результате буферного действия аминокислоты величина pH отдающего раствора изменялась незначительно и в стационарном состоянии процесс проходил при pH=6,80. Потоки минеральных ионов при нейтрализационном диализе через профилированные ионообменные мембраны имели порядок 10^{-4} моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), что сопоставимо с величинами при деминерализации растворов аминокислот методом электродиализа.

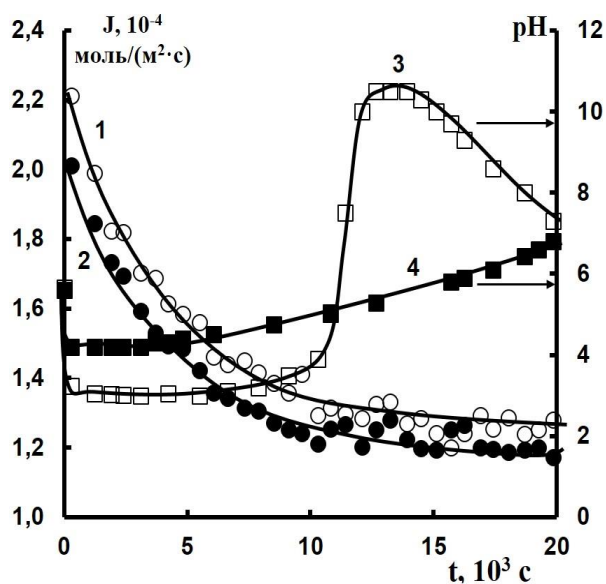


Рис. 11. Кинетические зависимости потоков ионов натрия (1, 2) через мембрану МК-40пр (H^+) и pH в растворе ретената (3, 4) при нейтрализационном диализе индивидуального раствора хлорида натрия (1, 3) и смеси с фенилаланином (2, 4) при $C(\text{HCl})=C(\text{NaOH})=0,3$ моль/ дм^3 .

По сравнению с обменным нейтрализационный диализ характеризуется большими величинами фактора разделения компонентов, степенями извлечения R минеральных ионов и меньшими потерями фенилаланина вследствие нахождения аминокислоты в биполярной форме в деминерализуемом растворе. Использование системы с рециркуляцией потока позволило практически полностью очистить аминокислоту от минеральных компонентов ($R=99,9\%$) за 2-5 циклов в зависимости от содержания электролита в исходном растворе смеси. Суммарные потери аминокислоты при этом не превышали 8-10%.

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 преимущественно по механизму без вытеснения ионов водорода в фазу раствора. При концентрации в равновесном растворе фенилаланина более $0,01$ моль/ дм^3 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 набухом 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.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Васильева В. И. Динамика разделения аминокислоты и минеральной соли при стационарном диализе растворов с профилированной сульфокатионообменной мембраной МК-40 / В. И. Васильева, **Е. А. Воробьева (Голева)** // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 11. – С. 1852-1858.

2. Васильева В. И. Селективное выделение ионов натрия из смеси с фенилаланином Доннановским диализом с профилированной сульфокатионообменной мембраной / В. И. Васильева, **Е. А. Голева** // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 11. – С. 1925-1931.

3. Васильева В. И. Особенности сорбции фенилаланина профилированными ионообменными мембранами / В. И. Васильева, **Е. А. Голева** // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 10. – С. 1548-1557.

4. Васильева В. И. РЭМ-анализ морфологии поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны после контакта с фенилаланином / В. И. Васильева, **Е. А. Голева** // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 6. – С. 45-50.

5. **Воробьева (Голева) Е. А.** Стационарный диализ с профилированной сульфокатионообменной мембраной смеси фенилаланина с дигидрофосфатом калия / Е.

А. Воробьева (Голева) [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, Вып. 5. – С. 741-745.

6. **Голева Е. А.** Разделение фенилаланина и хлорида натрия стационарным диализом с профилированной сульфокатионообменной мембраной / **Е. А. Голева**, В. И. Васильева // Вестник Воронежского государственного университета. Сер.: Химия. Биология. Фармация. – 2012. – № 1. – С. – 33-38.

7. **Голева Е. А.** Влияние фенилаланина на структуру профилированной сульфокатионообменной мембраны / **Е. А. Голева** [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 5. – С. 280-292.

8. Способ разделения фенилаланина и хлорида натрия стационарным диализом: пат. на изобретение 2457894 Рос.Федерация / Васильева В.И. ... **Воробьева (Голева) Е.А.** [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 2010153508; заявл. 27.12.2010; опубл. 10.08.12, Бюл. № 22. – 4 с.

9. Васильева В. И. Разделение фенилаланина и дигидрофосфата калия методом диализа с сульфокатионообменной мембраной / В. И. Васильева, **Е. А. Воробьева (Голева)**, О. В. Григорчук // Актуальные проблемы адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы 14-го Всероссийского симпозиума, 26-30 апреля. 2010 г. – Москва-Клязьма, 2010. – С. 189.

10. **Воробьева (Голева) Е. А.** Применение ионообменных мембран разной природы и структуры при выделении ароматической аминокислоты из сахаросодержащих сред микробиологического синтеза стационарным диализом / **Е. А. Воробьева (Голева)**, В. И. Васильева // Успехи химической физики: тезисы докладов Всероссийской конференции, 21-23 июня. 2011 г. – Черногловка, 2011. – С. 218.

11. **Воробьева (Голева) Е. А.** Применение профилированных ионообменных мембран для интенсификации диализа смеси фенилаланина и хлорида натрия / **Е. А. Воробьева (Голева)**, В. И. Васильева, К. Л. Чегерева // тезисы докладов 19-ого Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 25-30 сентября. 2011 г. – Волгоград, 2011. – С. 457.

12. **Воробьева (Голева) Е. А.** Селективное извлечение хлорида натрия из смеси с фенилаланином Доннановским диализом с профилированной сульфокатионообменной мембраной МК-40 / **Е. А. Воробьева (Голева)**, В. И. Васильева, К. Л. Чегерева // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011): материалы Международной конференции, 16-22 октября. 2011 г. – Воронеж, 2011. – С. 277-280.

13. **Голева Е. А.** Закономерности сорбции фенилаланина на профилированной сульфокатионообменной мембране МК-40 / **Е. А. Голева** // «Ломоносов 2013»: материалы 10-ой Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 8-13 апреля. 2013 г. – Москва, 2013. – С. 452.

14. **Голева Е. А.** Избирательный перенос минеральных ионов и аминокислоты через профилированные ионообменные мембраны при стационарном диализе / **Е. А. Голева**, В. И. Васильева // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015): материалы 7-ой Всероссийской конференции, 10-13 октября. 2015 г. - Воронеж, 2015. – С. 454-456.

15. **Goleva E. A.** Separation of amino acid and mineral salt by neutralization dialysis / **E. A. Goleva**, V. I. Vasil'eva, E. V. Solomina // Ion transport organic and inorganic membranes: International Conference: conference proceed, 23-28 may 2016. – Krasnodar-Sochi, 2016. – P. 102-104.

16. **Голева Е. А.** Деминерализация раствора смеси аминокислоты и хлорида натрия нейтрализационным диализом с профилированными ионообменными мембранами / **Е. А. Голева**, В. И. Васильева // Мембраны – 2016: тезисы докладов 13-ой Всероссийской научной конференции, 10-14 октября 2016 г. – Нижний Новгород, 2016. – С. 122-124.