

На правах рукописи



**Бондарева Лариса Петровна**

**МНОГОИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ДИНАМИКА СОРБЦИИ  
АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ  
КАТИОНООБМЕННИКАХ И ПОЛИАМФОЛИТАХ**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Воронеж 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Официальные оппоненты:

**Ланин Сергей Николаевич**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра физической химии, лаборатория адсорбции и газовой хроматографии, заведующий;

**Милютин Виталий Витальевич**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», лаборатория хроматографии радиоактивных элементов, заведующий;

**Буланова Анджела Владимировна**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», кафедра физической химии и хроматографии, профессор.

Ведущая организация:

**ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского».**

Защита состоится «29» июня 2017 г. в 14.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте [www.science.vsu.ru/disser](http://www.science.vsu.ru/disser).

Автореферат разослан «28» марта 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Сладкопепцев Борис Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Современная физическая химия поверхностных явлений нуждается в разработке научных представлений о химическом равновесии в гетерогенных многокомпонентных системах с участием синтетических ионообменников, биологически активных веществ (БАВ) и катионов металлов, поскольку не решены вопросы взаимовлияния органических и неорганических ионов при конкурентной сорбции на полимерных материалах, а также отсутствует общепринятая теория ионного обмена органических соединений.

Имеющийся экспериментальный и теоретический материал, посвященный проблемам взаимодействий в системах «ионообменник – раствор аминокислоты» и «аминокислота – катионы металла», свидетельствует о существенном влиянии кислотности раствора на реакции с полифункциональными соединениями (Feitelson J., Шатаева Л.К., Самсонов Г.В., Селеменев В.Ф., Либинсон Г.С., Савицкая Е.М., Wang, N. H –L. и др.). С другой стороны, комплексообразующие ионообменники, а именно слабоосновные катионообменники и полиамфолиты селективны не только к катионам тяжелых металлов (Копылова В.Д., Hering R.), но и ионам органических соединений. В отличие от анионообменников и сульфокатионообменников, применяемых в настоящее время для сорбции аминокислот, комплексообразующие полиэлектролиты чрезвычайно чувствительны к изменению внешних условий, в частности рН, что позволит более эффективно разделять различные ионные формы БАВ и выделять их из растворов различного генезиса. И наконец выделение целевых компонентов на ионообменных сорбентах проводят в динамических условиях, что приводит к необходимости математического описания выходных кривых, учитывающего наличие диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах сорбента, а также природу химического равновесия на границе раздела фаз (Helfferich F., Boyd G.E., Rosen J.B., Tien C., Николаев Н.И., Веницианов Е.В., Калиничев А.И. и др.).

Анализ накопленных к настоящему времени научных данных приводит к необходимости изучения сорбционных систем, приближенных к реальным и состоящих из комплексообразующего ионообменника, БАВ и катионов переходных металлов. Подобные системы характеризуются сложным набором гетерогенных и гомогенных равновесий, сопровождающих целевой сорбционный процесс. Одним из основных параметров, определяющих закономерности изменения природы и количественных характеристик равновесий, является водородный показатель среды. Изменение кислотности может привести к смене механизма сорбции аминокислот, что позволит использовать биполярные соединения не только как сорбенты, но и как элюенты для неорганических катионов.

Воздействие аминокислоты на структуру ионообменника весьма сложно, и это необходимо учитывать при разработке процессов с участием БАВ в различных гомогенных и гетерогенных системах. Полученные результаты могут быть применены в решении практических задач, в частности, извлечении БАВ, разделении катионов металлов и аминокислот, в биохимическом синтезе. Использование в качестве сорбентов комплексообразующих ионообменни-

ков позволит эффективно проводить разделение аминокислот как из кислых, так и из щелочных растворов. Кроме того, представления о супрамолекулярных соединениях аминокислот на синтетической полимерной матрице могут стать моделью природных макромолекул и открыть возможности конструирования высокоупорядоченных соединений с заданной структурой и свойствами.

Работа выполнена в соответствии с темпланом НИР Воронежского государственного университета инженерных технологий (№ ГР 01201253870), координационным планом научного совета по адсорбции и хроматографии РАН на 2000-2004 гг. по теме № 2.15.6.1, 2006-2009 гг. по теме № 2.15.6.1.X.64, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (госконтракт № П1041 от 31.05.2010) и госзадания Министерства образования и науки РФ (проектная часть) (госконтракт № 4.2186.2014/К от 17.07.2014).

**Цель работы** – выявление физико-химических особенностей и установление закономерностей сорбции алифатических аминокислот на комплексобразующих ионообменниках из водных сред, обусловленных изменением водородного показателя и ионной формы сорбента, как научной основы выбора сорбента и оптимизации условий извлечения целевых компонентов из многокомпонентных растворов.

В работе поставлены и решены следующие **задачи**:

- определение равновесных характеристик сорбции моноаминомонокарбоновых алифатических аминокислот на моно- и бифункциональных комплексобразующих ионообменниках и установление физико-химических закономерностей их распределения с учетом изменения ионных форм сорбтива и сорбента;
- выявление влияния водородного показателя среды на закономерности распределения аминокислот, катионов меди (II) и никеля (II) в условиях их совместного присутствия между комплексобразующим ионообменником и водным раствором;
- прецизионное измерение энтальпии сорбции аминокислот из водных растворов на модернизированной калориметрической установке, работающей в изопериболическом режиме по схеме герметичного жидкостного калориметра;
- установление физико-химических принципов прогнозирования селективного выделения алифатических аминокислот и/или катионов металлов из водных растворов различной кислотности на основе детализации характера межчастичных взаимодействий в системе «аминокислота – ионообменник – вода»;
- описание динамики сорбции аминокислот с использованием модели переноса вещества через границу раздела фаз, учитывающей диффузионные сопротивления в каналах слоя и зернах ионообменника, и установление условий и режимов выделения и разделения компонентов.

**Научная новизна работы.**

На основе детального изучения влияния водородного показателя среды на природу и характеристики сорбции алифатических аминокислот комплексобразующими ионообменниками предложены схемы гетерогенных равновесий в системе, учитывающие изменения как ионных форм аминокислот, так и функциональных групп карбоксильных и фосфорнокислых сорбентов. Показано, что первичными сорбционными центрами ионообменников являются их функцио-

нальные группы, обладающие равной энергией, а вторичными – поглощенные аминокислоты, принимающие участие в межчастичных взаимодействиях с переносом протона в фазе ионообменника. Установлено изменение сродства ионов аминокислот при переходе от монофункциональных к бифункциональным ионообменникам, определены вклады ионообменных и необменных составляющих сорбции и характеристики поглощения моноионных форм аминокислот. Необменное поглощение возникает при степени заполнения ионообменников в интервале 2 – 20 % для различных сорбционных систем.

Разработан способ прецизионного определения энтальпии сорбции веществ из растворов с применением установки, работающей в изопериболическом режиме по схеме герметичного жидкостного калориметра. Принципиальным отличием предложенного способа является использование многоампульной ячейки для измерений серии тепловых эффектов процесса постадийного насыщения ионообменника сорбентом без перезагрузки и термостатирования калориметрической установки, а также наличие объединенной цифровой автоматизированной схемы измерения температуры и калибровки калориметра.

Определены интегральные и дифференциальные энтальпии сорбции ионов глицина, L,D-метионина и L,D-валина карбоксильными и фосфорнокислыми ионообменниками. Установлены симбатные зависимости энтальпий сорбции аминокислот и коэффициентов сорбционного равновесия от водородного показателя раствора и степени заполнения комплексообразующего ионообменника аминокислотой, обоснован энтальпийный характер поглощения алифатических аминокислот изученными ионообменниками.

Установлены закономерности взаимодействия алифатических аминокислот с медной и никелевой формами комплексообразующих ионообменников. Выявлено, что водородный показатель среды определяет природу взаимодействия между сорбтивом и ионообменником: возможно как разрушение ионитного комплекса с элюированием катиона в раствор, так и образование смешаннолигандных комплексов в фазе сорбента при благоприятном сочетании констант устойчивости комплексов обменивающихся лигандов и наличии координационно-ненасыщенной формы ионообменника.

Выявлена роль воды в образовании сорбционных центров в фазе полиамфолитов, определены термодинамические характеристики гидратации ионообменников в различных ионных формах. Доказано, что форма комплексообразующего ионообменника оказывает влияние как на величину общей гидратации, так и на распределение трех типов энергетически неравноценной воды. На основе детализации характера межчастичных взаимодействий предложена структура супрамолекулярных соединений, образующихся в фазе комплексообразующих ионообменников при сорбции алифатических аминокислот.

Модернизирована модель Томаса<sup>1</sup> для описания динамики сорбции аминокислот на макропористых полиамфолитах, учитывающая влияние диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника и нелинейный характер зависимости равновесных концентраций компонентов в растворе и фазе сорбента.

<sup>1</sup> Thomas, H. Heterogeneous ion exchange in a flowing system / H. Thomas // J. Am. Chem. Soc. – 1944. – Vol. 66, № 10. – P. 1664-1666.

На базе развитых в работе представлений о сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих катионообменниках и полиамфолитах предложено кинетическое уравнение, адекватно описывающее зависимость степени извлечения компонента от продолжительности контакта раствора со слоем макропористого ионообменника в колонне с неподвижной загрузкой сорбента и циркулирующим раствором, учитывающее изменения коэффициентов диффузии сорбтивов в гранулах сорбента в различных ионных формах. Установлены оптимальные условия разделения аминокислот и катионов металлов из водных растворов с различным водородным показателем.

#### **Практическая значимость результатов исследования.**

Предложен, реализован и защищен четырьмя патентами РФ способ измерения энтальпии сорбции веществ из растворов при однократном снаряжении ячейки на калориметрической установке переменной температуры с изотермической оболочкой и цифровой автоматизированной схемой тепловой калибровки и измерения температуры.

Данные по сорбции индивидуальных компонентов в статических и динамических условиях позволили сформулировать и реализовать на практике физико-химические принципы разделения алифатических аминокислот и катионов металлов из многокомпонентных водных растворов на комплексообразующих ионообменниках варьированием рН внешнего раствора или ионной формы сорбента. В частности, разработаны и защищены патентами РФ два способа разделения близких по свойствам компонентов на экспериментальной установке с неподвижной загрузкой сорбента:

- алифатических аминокислот, сорбцией из раствора на неподвижной фазе аминофосфоного полиамфолита, основанный на различии их коэффициентов диффузии и обмена;
- катионов переходных металлов, элюированием катиона аминокислотой из ионообменника в смешанной форме, основанный на различии констант устойчивости комплексов с сорбентом и низкомолекулярным лигандом.

Результаты диссертационной работы используются в учебных курсах «Промышленная и препаративная сорбция», «Дисперсные системы и структурообразование», читаемых для студентов старших курсов в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», а также применены в технологии производства премиксов с микроэлементами на ОАО «Воронежский экспериментальный комбикормовый завод».

#### **Научные положения, выносимые на защиту.**

1. Условия эффективного поглощения аминокислот изменяются при переходе от монофункциональных к бифункциональным ионообменникам: на карбоксильных и фосфорнокислых катионообменниках преимущественно сорбируется ион, а на бифункциональных – биполярный ион, при этом происходит изменение ионной формы аминокислоты при переходе от сорбтива к сорбату.

2. Сорбционными центрами карбоксильных и фосфорнокислых ионообменников являются не только обладающие равной энергией функциональные группы, но и поглощенные аминокислоты, способные принимать участие в различных межчастичных взаимодействиях. Сродство алифатических аминокислот к комплексообразующим ионообменникам последовательно увеличи-

вается при переходе от карбоксильных к иминокарбоксильному, фосфорнокислым и аминифосфоновому сорбенту.

3. Симбатность зависимостей энтальпий сорбции аминокислот комплексообразующими ионообменниками и коэффициентов сорбционного равновесия от водородного показателя среды и степени заполнения обусловлена энтальпийным характером образования ассоциатов аминокислот в фазе ионообменника.

4. Характер взаимодействия алифатических аминокислот с медной и никелевой формами комплексообразующих ионообменников зависит от природы соединений, образующихся в сорбенте и в равновесном растворе при различном водородном показателе, и соотношения их констант устойчивости.

5. Сорбция ионов алифатических аминокислот полиамфолитами сопровождается увеличением общего количества воды в полимерах без изменения ближней гидратации. Энергетически более выгодно поглощение биологически активных соединений ионообменниками, модифицированными противоионами аминокислоты, чем сорбция непосредственно на ионогенных группах полиамфолитов.

6. Применение модели одномерного капиллярного течения для оценки вклада внешнедиффузионного сопротивления позволяет количественно описать динамику сорбции ионов металлов и аминокислот на макропористом ионообменнике, учитывающую наличие стадии ионного обмена и сопряженного с ним массопереноса не только в зерне, но и в каналах слоя сорбента.

**Личный вклад автора** состоит в постановке задач, выборе объектов и методов исследования, реализации способов их решения, теоретическом анализе и обобщении экспериментальных данных, полученных как непосредственно автором, так под её руководством.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены и обсуждены на XIII и XIV Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2011, 2014, Воронеж); XVI, XVIII, XIX, XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург 1998, Москва 2007, Волгоград 2011, Екатеринбург 2016); III, IV Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж 2005, 2010); III, IV, V, VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж 2006, 2008, 2010, 2012, 2015); XII Российской конференции по «Теплофизическим свойствам веществ» (Москва 2008); XI, XII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Самара 2006, Волгоград 2008, Иваново 2010); XVI, XVII, XVIII, XIX, XX Международной конференции по химической термодинамике в России (RCST) (Суздаль 2007, Казань 2009, Самара 2011, Москва 2013, Н.Новгород 2015); XXIII, XXIV, XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса 2007, Санкт-Петербург 2009, Суздаль 2011), III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва 2008); XV, XVI, XIX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола – Уфа – Казань, Москва 2008, 2009, 2012), III, IV Международной научной конференции «Сорбенты как фактор жизни и здоровья» (Белгород 2008, 2012); IV, V Всероссийской конференции с международным участием «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург 2009, 2012); I, II, IV, V Всерос-

сийском симпозиуме с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (Краснодарский край 2013, 2014, 2015, 2016); Всероссийской конференции/симпозиуме с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва 2010, 2013, 2014, 2015) XI, XII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново 2011, 2015).

**Публикации.** Материалы диссертации изложены в 45 работах, в том числе 1 монографии, 33 статьях в журналах, включенных в перечень ВАК РФ для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук, 4 статьях в рецензируемых научных журналах, 7 патентах РФ на изобретения.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка используемой литературы, включающего 484 источника, и приложения. Работа изложена на 415 страницах, включает 137 рисунков и 55 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** представлен анализ и обобщение результатов приведенных в литературе исследований взаимодействия алифатических аминокислот с ионообменниками в различных ионных формах, рассмотрены современные подходы к описанию равновесия и динамики ионообменных процессов БАВ. Обнаружено отсутствие систематических исследований о влиянии водородного показателя среды на ионообменную сорбцию БАВ и конкурирующем взаимодействии катионов металлов и аминокислот с комплексообразующим ионообменником. Критический анализ литературы позволил провести корректировку направления исследования, формулирование основной цели и конкретных задач для её достижения.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования, используемые в работе. В качестве сорбентов выбраны моно- и бифункциональные ионообменники, имеющие зависимость сорбционных характеристик от рН среды: слабоосновные карбоксильные катионообменники – КБ-2, КБ-4 и полиамфолит – АНКБ-35; среднеосновные фосфорнокислые катионообменники – КРФ-5п, КФ-7 и полиамфолит Purolite S950. В качестве сорбтивов использованы алифатические аминокислоты с карбоксильной и аминной группами у одного атома углерода: глицин, L,D-валин,  $\alpha$ -аланин, L,D-метионин.

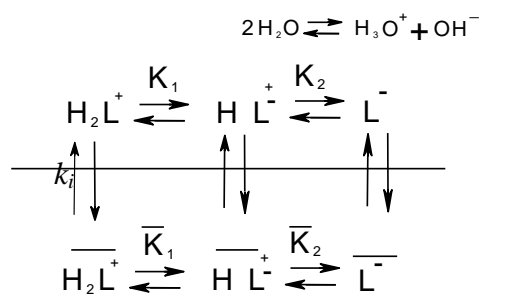
Для определения тепловых эффектов применены два типа калориметрических установок: оригинальный герметичный жидкостный многоампульный калориметр, работающий в изопериболическом режиме, который удобен для изучения сорбционных процессов, продолжительностью не более 1,5 ч; дифференциальный теплопроводящий калориметр МИД-200, пригодный для более длительных процессов. Изопериболический калориметр модернизирован цифровой автоматизированной схемой измерения температуры и тепловой калибровки калориметра переменной температуры с компьютерным управлением. Термометрическая чувствительность измерительной системы составляла  $10^{-4}$  К, калориметрическая –  $10^{-2}$  Дж, колебание температуры в калориметрической ячейке после установления термического равновесия не превышало  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$  К.



Сорбционные равновесия изучали методом переменных концентраций в широком интервале водородного показателя растворов (рН 1,5 – 12,0) на ионообменниках в различных формах. Количественное описание равновесия проводили с использованием феноменологических моделей сорбции и уравнений ионного обмена. Природу образующихся в фазе сорбента соединений устанавливали по данным инфракрасной (ИК) спектроскопии. Равновесия в растворах изучали спектрофотометрическим и потенциометрическим методами. Константы устойчивости комплексов рассчитывали методом изомолярных отношений и модифицированным методом Бьеррума. Дегидратацию ионообменника исследовали методом термического анализа. Сорбцию в динамических условиях изучали на экспериментальной установке с неподвижной загрузкой ионообменника объемом до 0,4 дм<sup>3</sup>, противоточной подачей очищаемого и регенерирующего растворов. Экспериментальные данные обрабатывали с использованием стандартных статистических методов по критерию Стьюдента с доверительной вероятностью 0,95.

**В третьей главе** излагаются результаты исследования равновесий **комплексобразующих катионообменников с алифатическими аминокислотами** в водных растворах различной кислотности.

*Водный раствор*



*Ионообменник*

Рисунок 1 – Схема равновесий в системе «карбоксильный катионообменник – α-аминокислота»

В сорбционной системе, состоящей из карбоксильного ионообменника и аминокислоты, могут реализовываться равновесия, схематически показанные на рисунке 1. В фазах раствора и ионообменника происходит ступенчатая диссоциация аминокислоты с различающимися константами  $K_1$ ,  $K_2$  и  $\bar{K}_1$ ,  $\bar{K}_2$ ; на межфазной границе осуществляется сорбционное равновесие с коэффициентами  $k_i$  для каждой ионной формы аминокислоты  $\text{H}_2\text{L}^+$ ,  $\text{H}_2\text{L}^\pm$  и  $\text{H}_2\text{L}^-$ . Функциональные группы ионообменника подвергаются диссоциации с константой  $\bar{K}$  и могут

быть в протонированной и депротонированной форме.

Изучено влияние кислотности внешнего водного раствора, плотности карбоксильных групп и ионной формы катионообменников КБ-2 и КБ-4 на их взаимодействие с аминокислотами в различных ионных формах. Изотермы, полученные методом отдельных навесок (пример приведен на рисунке 2), относятся, согласно классификации IUPAC, к I или II типу и характеризуют поглощение на локализованных сорбционных центрах или смену природы сорбционного взаимодействия.

Сравнение ИК-спектров ионообменников в исходной и аминокислотной формах с различной степенью заполнения и анализ литературных сведений позволяют высказать предположения о характере равновесий в системе, содержащей карбоксильный ионообменник и водный раствор аминокислоты.

С учетом соотношения констант кислотно-основного равновесия аминокислот и катионообменника КБ-2 или КБ-4 установлено, что сорбция на протонированных полиэлектролитах может осуществляться из кислых и нейтральных растворов по уравнению (1); из щелочных – по уравнению (2) с переносом протона от карбоксильной группы ионообменника к сорбату. Взаимодействие глицина с депротонированными катионообменниками происходит согласно равновесиям (3) и (4) по необменному механизму за счет кулоновского притяжения. Метионин, имеющий выраженные свойства ПАВ, поглощается депротонированными катионообменниками незначительно.

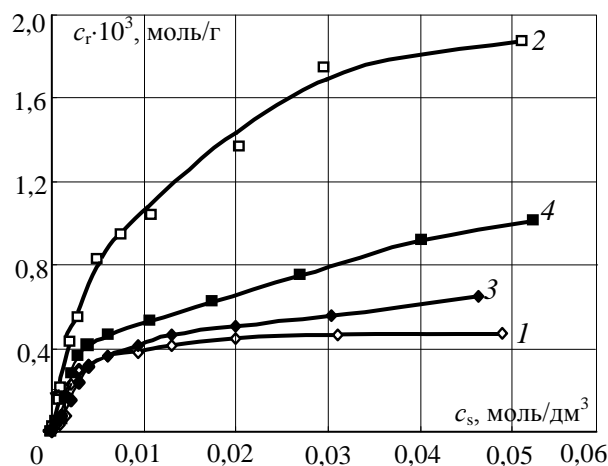
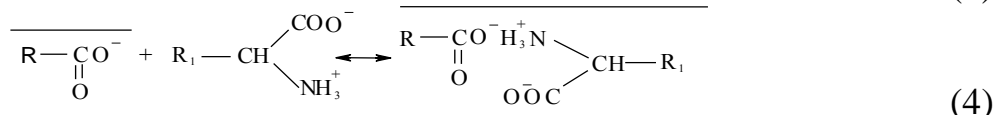
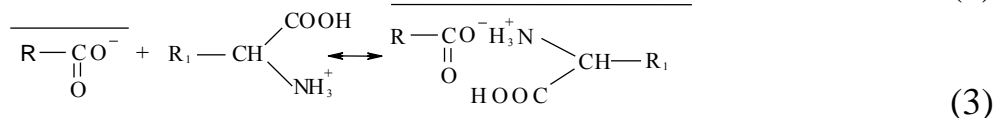
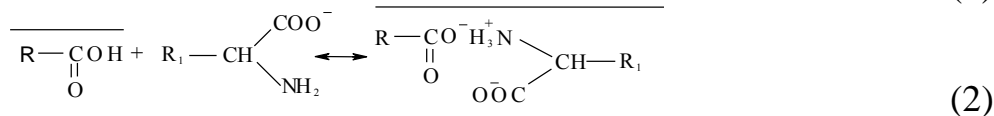
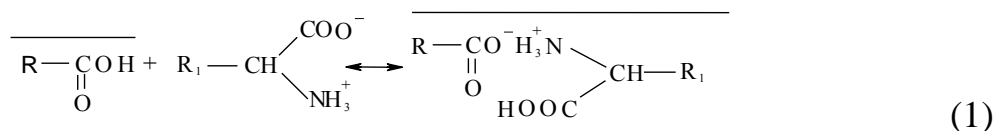


Рисунок 2\* – Изотермы сорбции метионина на протонированных КБ-2 (1, 2) и КБ-4 (3, 4) из водных растворов с рН 6,0 (1, 3) и рН 10,0 (2, 4) при 298 К



Здесь R – матрица ионообменника, R<sub>1</sub> – H для глицина или [CH<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] – для метионина)

К описанию равновесия сорбции применены как феноменологические модели (Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха), так и специальные уравнения ионного обмена (Кокотова, Савицкой) и сорбции биполярных соединений (Либинсона). Рассчитаны коэффициенты или константы уравнений и определены коэффициенты корреляции уравнений с экспериментальными данными. Уравнения, наилучшим образом описывающие полученные изотермы, применены для нахождения сорбционных емкостей и коэффициентов, отражающих сорбционные равновесия ионной формы аминокислоты (таблица 1).

Сорбционная емкость катионообменников (СЕ) по глицину максимальна в протонированной форме, для КБ-2 она увеличивается в ряду: кислая < нейтральная < щелочная области рН. Коэффициенты сорбционного равновесия (k) максимальны в щелочной области.

\* Здесь и далее на рисунках доверительный интервал не превышает размер маркера экспериментальной точки.

Т а б л и ц а 1 – Характеристики сорбционного равновесия карбоксильных катионообменников с ионами аминокислот при 298 К

Аминокислота	Характеристика	Ионообменник			
		КБ-2(H <sup>+</sup> )	КБ-2(Na <sup>+</sup> )	КБ-4(H <sup>+</sup> )	КБ-4(Na <sup>+</sup> )
Gly <sup>+</sup>	СЕ, ммоль/г	0,36	0,21	0,51	0,33
	<i>k</i>	0,2	0,5	0,9	1,3
Gly <sup>±</sup>	СЕ, ммоль/г	0,43	0,16	0,56	0,18
	<i>k</i>	1,1	0,4	1,1	0,5
Gly <sup>-</sup>	СЕ, ммоль/г	0,52	0,42	0,62	0,38
	<i>k</i>	1,9	1,7	3,1	1,6
Met <sup>±</sup>	СЕ, ммоль/г	0,49	<0,01	0,74	<0,01
	<i>k</i>	0,6	-	2,1	-
Met <sup>-</sup>	СЕ, ммоль/г	1,90	<0,01	2,10	<0,01
	<i>k</i>	0,7	-	1,4	-

\* Погрешность определения сорбционной емкости (СЕ) не превышает 1,5 %, коэффициентов сорбционного равновесия (*k*) – 2,5 %.

Анализ наклона изотерм в характеристических линейных координатах  $c_r = f(c_{r,i}/c_{s,i})$  (Кокотов) позволяет сделать вывод, что сорбция глицина на КБ-2 и КБ-4 в H<sup>+</sup>-форме протекает со сменой характера сорбционного взаимодействия, в Na<sup>+</sup>-форме преобладает сорбция за счет кулоновского притяжения.

Для описания обмена биполярных ионов аминокислот использовано уравнение, полученное из условия материального баланса с учетом различных ионных форм аминокислоты и сорбента, позволяющее рассчитать сорбционные обменные емкости (СОЕ) катионообменников и коэффициенты ионообменного равновесия ( $\tilde{k}_{\pm}$ ):

$$\frac{1}{c_r} = \frac{1}{c_r^{\pm}} = \frac{1}{\text{СОЕ}} + \frac{1}{\tilde{k}_{\pm}} \cdot \frac{c_{\text{H}^+}^2 + K_1 \cdot c_{\text{H}^+} + K_1 \cdot K_2}{c_{\text{S}^{\pm}} \cdot c_{\text{H}^+}}, \quad (5)$$

где  $c_{\text{H}^+}$  – концентрация ионов водорода в равновесном растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $c_{r^{\pm}}$ ,  $c_{\text{S}^{\pm}}$  – концентрация биполярных ионов аминокислоты в ионообменнике и растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

Значения СОЕ по биполярному иону глицина выше для КБ-4 (таблица 2), что согласуется с данными, приведенными в таблице 1. Наряду с образованием

Т а б л и ц а 2 – Характеристики ионного обмена биполярного иона аминокислоты на КБ-2 и КБ-4

Аминокислота	Катионообменник	СОЕ, ммоль/г	$r\tilde{k}_{\pm}$
Gly <sup>±</sup>	КБ-2(H <sup>+</sup> )	0,61	2,4
	КБ-4(H <sup>+</sup> )	0,80	3,1
	КБ-2(Na <sup>+</sup> )	0,18	1,4
	КБ-4(Na <sup>+</sup> )	0,18	1,6
Met <sup>±</sup>	КБ-2(H <sup>+</sup> )	0,50	2,1
	КБ-4(H <sup>+</sup> )	0,77	2,9

\* Погрешность определения СОЕ не превышает 1,5 %,  $\tilde{k}_{\pm}$  – 2,5 %.

связи между функциональными группами полимера и сорбатом по мере заполнения ионообменника глицином определяющее значение приобретает межчастичное взаимодействие органических противоионов друг с другом.

В водных растворах в зависимости от характера образующихся ассоциатов межмолекулярное взаимодействие аминокислот может носить как энтальпийный, так и энтропийный характер.

В углеводородной матрице полимера происходит усиление сорбат-сорбатных взаимодействий благодаря локализации аминокислотных ассоциатов вблизи функциональных групп ионообменника.

Определены **тепловые эффекты сорбции аминокислот карбоксильными катионообменниками**, которые невелики если ионный обмен не сопровождается дополнительными взаимодействиями. Для определения энтальпии сорбции отдельных ионных форм аминокислот получены зависимости тепловых эффектов от рН раствора, пример которых показан на рисунке 3. В области  $2 \leq \text{pH} \leq 4$  возможны слабые сорбционные взаимодействия биполярного иона с матрицей ионообменника, в нейтральной области коэффициенты обмена становятся больше 1, происходит взаимодействие катионообменника с биполярным ионом глицина. В области поглощения глицина в виде анионов наблюдается значительный рост энтальпии: для КБ-4 при рН 12  $\Delta H = -24,28$  кДж/г, а для КБ-2 при рН 11  $\Delta H = -20,16$  кДж/г.

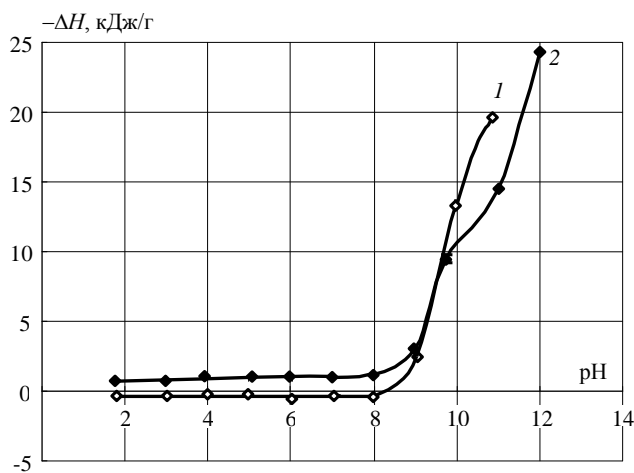


Рисунок 3 – Энтальпия сорбции глицина при предельном насыщении на ионообменниках КБ-2 (1) и КБ-4 (2) в  $\text{H}^+$  - форме

Тепловые эффекты взаимодействия аминокислот с катионообменниками при различных рН позволили определить энтальпию сорбции отдельных типов ионов (таблица 3), используя величины мольных долей образующихся соединений и условие аддитивности термодинамической функции, по уравнениям вида (6), приведенному для анионов аминокислоты:

$$\Delta_{\text{ab}}H_{-} = \Delta H - \frac{1}{c_{s^{-}}} (\alpha_{\pm} \cdot \Delta_{\text{ab}}H_{\pm} + \alpha_{+} \cdot \Delta_{\text{ab}}H_{+}), \quad (6)$$

где  $\alpha_{+}$ ,  $\alpha_{\pm}$  – мольные доли поглощенных катионов и биполярных ионов аминокислоты при данном рН;  $\Delta_{\text{ab}}H_{+}$ ,  $\Delta_{\text{ab}}H_{-}$ ,  $\Delta_{\text{ab}}H_{\pm}$  – энтальпии сорбции катионов, анионов и биполярных ионов на катионообменниках, Дж/г;  $c_{s^{-}}$  – концентрация аниона аминокислоты в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $\Delta H$  – экспериментально определенная энтальпия взаимодействия аминокислоты с катионообменником, Дж/г.

Т а б л и ц а 3 – Энтальпии сорбции ( $\Delta_{\text{ab}}H_i$ , Дж/г) ионов аминокислот на карбоксильных катионообменниках при 298 К

Схема взаимодействия	Gly		Met	
	КБ-2	КБ-4	КБ-2	КБ-4
$\text{R} - \text{COO}^{-} + \text{HL}^{+}$	$-370 \pm 10$	$-670 \pm 20$	$-170 \pm 10$	$450 \pm 10$
$\text{R} - \text{COOH} + \text{HL}^{\pm}$	$600 \pm 10$	$-830 \pm 20$	$-270 \pm 10$	$720 \pm 20$
$\text{R} - \text{COOH} + \text{HL}^{-}$	$-11170 \pm 220$	$-14420 \pm 230$	$13080 \pm 390$	$6940 \pm 210$

Уравнение (6) не учитывает сопутствующие взаимодействия в системе, поэтому они исключаются на стадии планирования калориметрического эксперимента, а  $\Delta_{ab}H$  определяется с учетом только сорбционных взаимодействий между аминокислотой и ионообменником:

$$\Delta_{ab}H = \Delta H_{\text{exp}} - (\sum_i \Delta_{\text{dil}}H + \Delta_{\text{dpl}}H + \Delta_{\text{neitr}}H + \Delta_rH), \quad (7)$$

где  $\Delta H_{\text{exp}}$  – калориметрически измеряемая энтальпия, Дж/г;  $\Delta_{\text{dil}}H$  – энтальпии разбавления всех участников процесса, Дж/г;  $\Delta_{\text{dpl}}H$  – энтальпии конформационных превращений, протекающих в фазе ионообменника после поглощения аминокислоты, Дж/г;  $\Delta_{\text{neitr}}H$  – энтальпия нейтрализации, Дж/г;  $\Delta_rH$  – энтальпия реакции образования комплексов (в случае их образования), Дж/г.

Выявлено существенное влияние рН на распределение алифатических аминокислот ( $K_d = c_r/c_s$ ) между карбоксильными катионообменниками и водным раствором (рисунок 4), что позволяет варьированием кислотности разделить смесь аминокислот, катионов металлов или аминокислот с катионами металлов на ионообменнике на стадии сорбции или элюирования.

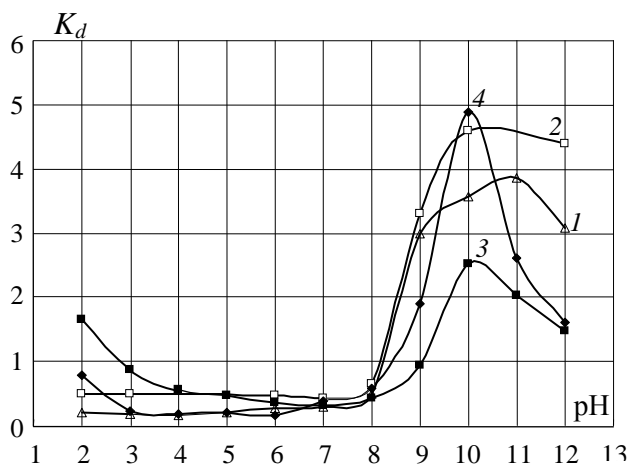


Рисунок 4 – Коэффициенты распределения глицина между КБ-2 (1, 3) и КБ-4 (2, 4) в  $\text{H}^+$ - (1,2) и  $\text{Na}^+$ - (3, 4) формах и водным раствором

В интервале  $2,0 < \text{pH} < 12,0$  раствора установлены симбатные зависимости энтальпий сорбции аминокислот и коэффициентов сорбционного равновесия на карбоксильных катионообменниках. Коэффициенты распределения глицина, как и энтальпии сорбции, имеют одинаковую тенденцию к увеличению при переходе от кислых к щелочным растворам, что подтверждает энтальпийный характер образования ассоциатов глицина в фазе ионообменника.

Кроме того, необходимо учитывать изменение формы протонированных карбоксильных катионообменников, которое наиболее заметно в щелочных растворах, при проникновении гидроксид-ионов в фазу сорбента и нейтрализации карбоксильных групп. Поэтому, строго говоря, взаимодействие глицина в щелочной области происходит не с водородной, а со смешанной протонированно-депротонированной формой ионообменника.

На фосфорнокислых ионообменниках вследствие двухосновности фосфоновых групп количество равновесий различной природы больше, чем на карбоксильных. В работе определены равновесные характеристики сорбции метионина на **фосфорнокислых ионообменниках КРФ-5п и КФ-7** из растворов с различным водородным показателем. По классификации IUPAC полученные изотермы относятся ко II типу. При низких концентрациях равновесного раствора кривые выпуклые, что может свидетельствовать о преимущественном взаимодействии ионов метионина с функциональными группами сорбента по механизму ионного обмена. После некоторого насыщения активных центров сорбента происходит изменение формы изотермы, что

свидетельствует о дополнительных сорбат-сорбат и сорбат-матрица взаимодействиях в ионообменнике. Полученные изотермы описаны уравнением Ленгмюра–Фрейндлиха в линейной форме:

$$\ln\left(\frac{1}{c_{r,i}} - \frac{a_{LF}}{K_{LF} \cdot CE_i}\right) = -\ln K_{LF} - \frac{1}{n} \ln c_{s,i}, \quad (8)$$

где  $c_{r,i}$  ( $c_{r,+}$ ,  $c_{r,\pm}$ ,  $c_{r,-}$ ) – равновесное количество сорбированного иона аминокислоты (катиона, биполярного иона, аниона соответственно), моль/г;  $K_{LF}$ ,  $a_{LF}$  – константы изотермы;  $1/n$  – эмпирический коэффициент, характеризующий интенсивность сорбции;  $CE_i$  – общая сорбционная емкость ионообменника по иону аминокислоты, моль/г;  $c_{s,i}$  ( $c_{s,+}$ ,  $c_{s,\pm}$ ,  $c_{s,-}$ ) – равновесная концентрация иона аминокислоты в растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

Для аппроксимации начальных участков изотерм использовано уравнение сорбции бифункциональных соединений Либинсона, полученное из уравнений закона действующих масс и материального баланса с учетом различных ионных форм аминокислоты и сорбента. Такой подход позволил определить как характеристики сорбции ионов метионина фосфорнокислыми катионообменниками ( $CE_i$  и  $k$ ), включающие обменные и необменные составляющие, так и характеристики поглощения по ионообменному механизму ( $COE_i$  и  $\tilde{k}_i$ ), представленные таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Характеристики сорбционного равновесия фосфорнокислых катионообменников с ионами метионина при 298 К

Форма ионообменника	Поглощаемый ион	$CE_i$ , ммоль/г	$COE_i$ , ммоль/г	$k$	$\tilde{k}_i$
КРФ-5п (H <sup>+</sup> )	Met <sup>±</sup>	4,95	0,99	0,21	0,14
	Met <sup>-</sup>	5,70	1,12	0,41	0,27
КФ-7 (H <sup>+</sup> )	Met <sup>±</sup>	3,84	0,69	0,20	0,12
	Met <sup>-</sup>	3,93	0,71	0,25	0,18

\* Погрешность определения сорбционных емкостей не превышает 1,5 %, коэффициентов равновесия – 2,5 %.

Сорбционные емкости несколько выше по аниону, чем по биполярному иону, при этом доля обменно-поглощенного метионина составляет ~ 20 % для обеих ионных форм аминокислоты. Спектральным методом определено, что протонированный ионообменник поглощает анион метионина по ионообменному механизму при низких концентрациях сорбтива. С ростом степени заполнения возникает сверхэквивалентная сорбция на образованных в фазе сорбента биполярных ионах аминокислоты.

Несмотря на двукратное превышение количества ионогенных групп на ячейку матрицы полимера в КРФ-5п по сравнению с КФ-7, сорбционные емкости в обоих случаях соизмеримы. Сделано предположение, что сорбция метионина на фосфорнокислых катионообменниках зависит от расположения активных групп сорбента и формы поглощаемой аминокислоты, строение же матрицы полимера слабо влияет на сорбционные характеристики.

С ростом степени заполнения ( $\bar{X}$ ) КРФ-5п и КФ-7 (рисунок 5) анионами метионина дифференциальная энтальпия ( $\Delta_{ab}h$ ) снижается, поскольку на про-

цессе сорбции начинает сказываться не только взаимодействие сорбата с функциональными группами ионообменника, но и сорбат-сорбатные взаимодействия. Сорбция бифункциональных соединений на модифицированном аминокислотой ионообменнике по сравнению с сорбцией на функциональных группах энергетически более выгодна. Для фосфорнокислых, как и для карбоксильных катионообменников, наблюдаются симбатные зависимости интегральных энтальпий сорбции и количества сорбата от равновесной концентрации сорбтива, что дает возможность предсказания характера поглощения вещества и установления типа сорбционного взаимодействия по термохимическим данным.

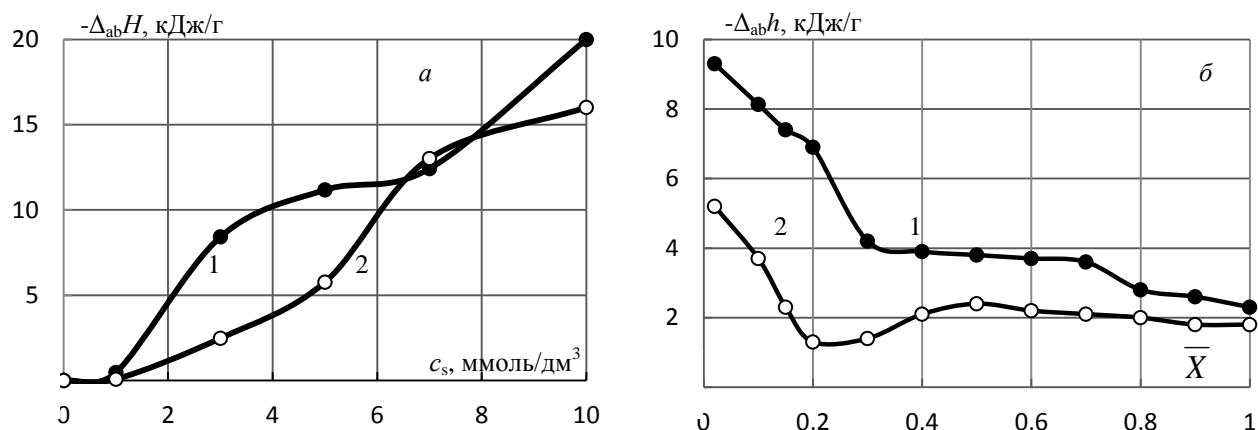


Рисунок 5 – Интегральные (а) и дифференциальные (б) энтальпии сорбции метионина на КРФ-5п (1) и КФ-7 (2) из водного раствора с рН 10,0 при 298 К

Калориметрическим методом получены энтальпии набухания протонированных КРФ-5п ( $\Delta_{swel}H = -9890$  Дж/г) и КФ-7 ( $\Delta_{swel}H = -8560$  Дж/г) и с использованием уравнения аналогичного (6), рассчитаны энтальпии предельной сорбции анионов метионина на КРФ-5п ( $\Delta_{ab}H = -11,7$  кДж/г) и КФ-7 ( $\Delta_{ab}H = -8,3$  кДж/г). Невысокие значения  $\Delta_{ab}H$  свидетельствуют о преимущественно необменной сорбции.

На карбоксильных и фосфорнокислых ионообменниках в протонированной форме сверхэквивалентная сорбция возникает при разных степенях заполнения ионообменников аминокислотой. Дополнительные сорбционные взаимодействия в слабоосновных катионообменниках проявляются при модификации функциональных групп аминокислотными противоионами на 2-3 %, а в среднеосновных для этого нужно протекание ионообменного поглощения на 18-19 %. Таким образом, сорбция аминокислоты может проходить в результате образования ионной связи с карбоксильной группой и координационной связи с аминогруппой; координационной связи с карбонильным или фосфорильным кислородом; водородной и других межмолекулярных связей.

**Четвертая глава** методологически повторяет третью, в ней излагаются результаты исследования равновесия в системе «**полиамфолит – алифатическая аминокислота**» в водных растворах с различным водородным показателем. Особенности сорбции на полиамфолитах обусловлены образованием более устойчивых, чем на катионообменниках, координационных центров за счет формирования циклических структур. Возможность изменения степени ионизации сорбентов позволяет регулировать энергию их межчастичных

взаимодействий с органическими противоионами, создавая на основе специфического связывания обратимо диссоциирующие полимерные комплексы.

Изучено взаимодействие глицина, L,D-метионина и валина с **иминокарбоксильным ионообменником АНКБ-35**. Изотермы сорбции моноионных форм аминокислоты относятся преимущественно ко II типу и описаны изотермами Ленгмюра–Фрейндлиха (8), позволяющими количественно оценить локализованную сорбцию на энергетически однородных центрах. Начальный участок изотерм соответствует ионообменной сорбции, расчет коэффициентов ионного обмена моноионных форм аминокислот ( $\tilde{k}$ ) выполнен по уравнению:

$$\tilde{k} = \frac{c_r \cdot c_{H^+}}{(ПОЕ - c_r) \cdot c_s}, \quad (9)$$

где  $c_r$  – равновесное количество сорбированных ионов аминокислоты, моль/г, при концентрации аминокислоты в равновесном растворе,  $c_s$ , моль/дм<sup>3</sup>;  $c_{H^+}$  – концентрация ионов водорода в равновесном растворе, моль/дм<sup>3</sup>; (ПОЕ –  $c_r$ ) – равновесное количество протонированных функциональных групп, моль/г (в пересчете на массу сухого сорбента).

Т а б л и ц а 5 – Характеристики сорбционного равновесия АНКБ-35 с ионами метионина при 298 К

Форма ионообменника	Поглощаемый ион	СЕ <sub>i</sub> , ммоль/г	СОЕ <sub>i</sub> , ммоль/г	$k$	$\tilde{k}_i$
H <sup>+</sup>	Met <sup>+</sup>	2,42	0,14	1,47	1,35
	Met <sup>±</sup>	0,74	0,08	0,37	0,33
	Met <sup>-</sup>	5,35	0,99	0,57	0,50
Na <sup>+</sup>	Met <sup>+</sup>	0,15	0,16	0,19	0,15
	Met <sup>±</sup>	4,54	0,15	0,39	0,36
	Met <sup>-</sup>	1,03	0,19	0,28	-

\* Погрешность определения сорбционных емкостей не превышает 1,5 %, коэффициентов равновесия – 2,5 %.

Анализ проведенных исследований позволил высказать предположение, что при  $pH < pI_{Met}$  сорбция происходит вследствие ионного обмена, при  $pH > pI_{Met}$  – в результате образования ионной связи с карбоксильной группой, координационной связи с аминогруппами полимера, а также водородной и других межмолекулярных связей.

Природа сорбционного взаимодействия существенно зависит от концентрации аминокислоты в растворе. С увеличением степени заполнения ионообменника ( $\bar{X}$ ) возрастает коэффициент распределения ( $K_d$ ) биполярных ионов аминокислот (рисунок 6). С ростом количества аминокислоты в фазе ионообменника возрастает доля дополнительных взаимодействий между ионами амина-

Полученные сорбционные характеристики, приведенные в таблице 5, показывают, что наибольшие значения СЕ и СОЕ АНКБ-35 характерны при сорбции аниона метионина на протонированной форме ионообменника. Для депротонированной формы сорбента величины СОЕ<sub>i</sub> соизмеримы, а СЕ значительно больше для биполярного иона аминокислоты.

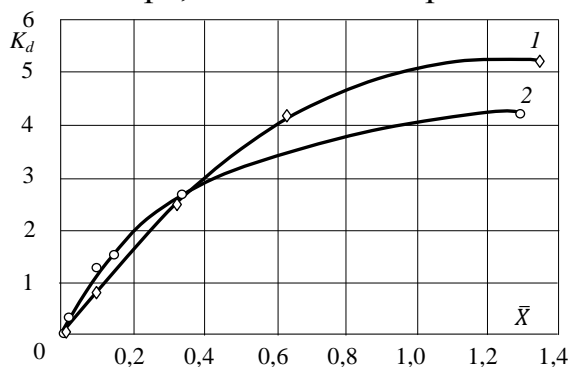


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента распределения валина (1) и метионина (2) от степени заполнения АНКБ-35



кислоты, увеличивается энергия взаимодействия между сорбированными противоионами. Образующиеся ассоциаты аминокислоты являются дополнительными сорбционными центрами, которые при увеличении степени заполнения ионообменника присоединяют к себе биполярные ионы аминокислоты до тех пор, пока электростатические и стерические эффекты не затрудняют дальнейший рост сорбции.

Дифференциальная энтальпия сорбции имеет наибольшее значение при малых степенях заполнения полимера аминокислотой в условиях преобладания ионообменного поглощения (рисунок 7). С увеличением количества

аминокислоты в фазе ионообменника возрастает роль сверхэквивалентной сорбции и увеличиваются энергетические затраты на стерические эффекты и дегидратацию АНКБ-35. Примечательно, что тепловые эффекты сорбции анионов метионина на иминокарбоксильном ионообменнике имеют достаточно высокие значения (до  $-42,5$  кДж/г), обусловленные участием аминокрупп в образовании связи. Очевидно, в начале процесса происходит модификация фазы полимера аминокислотой, сорбируемой по ионообменному механизму, а затем обменное и сверхэквивалентное поглощения идут параллельно с преобладанием последнего, сорбция аминокислоты протекает за счет взаимодействия с частично перезаряженными функциональными группами.

В работе изучено влияние гидрофобности аминокислот на характеристики их сорбции АНКБ-35 (таблица 6).

Т а б л и ц а 6 – Равновесные характеристики сорбции биполярных ионов алифатических аминокислот на АНКБ-35

Ионная форма	Gly <sup>±</sup>			Val <sup>±</sup>			Met <sup>±</sup>		
	СЕ, ммоль/г	рk	$-\Delta_{ab}H$ , кДж/моль	СЕ, ммоль/г	рk	$-\Delta_{ab}H$ , кДж/моль	СЕ, ммоль/г	рk	$-\Delta_{ab}H$ , кДж/моль
H <sup>+</sup>	4,6±0,2	0,8±0,1	8,9±0,1	1,5±0,1	0,4±0,1	6,6±0,1	> 0,8	0,5±0,1	5,1±0,1
Na <sup>+</sup>	> 0,1	> 0,3	3,1±0,0	3,5±0,2	0,7±0,1	3,6±0,1	4,6±0,1	0,4±0,1	2,5±0,1

Гидрофильность аминокислот согласно шкалам Фроммеля и ОМН уменьшается от глицина к метионину, а показатели валина и метионина близки. Емкость протонированного ионообменника увеличивается от Met<sup>±</sup> к Val<sup>±</sup> и далее Gly<sup>±</sup>, а депротонированного, наоборот, уменьшается в указанном ряду. Можно предположить, что плотность глобулярной формы протонированного АНКБ-35 способствует сорбции большего количества гидрофильной аминокислоты, стерические препятствия возрастают по мере увеличения размера углеводородного радикала аминокислоты. Напротив, фибриллярная депротонированная форма сорбирует в большем количестве гидрофобную аминокислоту.

В работе изучено взаимодействие глицина и  $\alpha$ -аланина с **аминофосфоновым ионообменником Purolite S950**. Изотермы сорбции аминокислот имеют

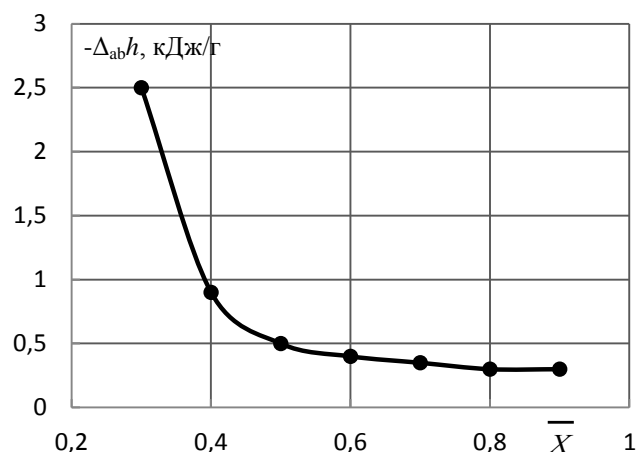


Рисунок 7 – Дифференциальная энтальпия сорбции биполярного иона валина на АНКБ-35

S-образную форму, характерны для макропористых сорбентов с сильным (тип II по классификации IUPAC) или ослабленным (тип III) взаимодействием сорбат–сорбент и позволяют предположить смену природы взаимодействия при увеличении степени заполнения ионообменника.

На начальном участке происходит ионообменное поглощение, что доказано изменением ИК-спектров Purolite S950 в протонированной и аминокислотной формах: колебания в области 1750-1600 см<sup>-1</sup> свидетельствуют об образовании связей C–N и C–N–O между алифатической аминокислотой и фосфоновой группой полиамфолита. На данном участке отмечено понижение pH равновесного раствора, что может привести к изменению ионной формы сорбата.

Т а б л и ц а 7 – Характеристики сорбционного равновесия Purolite S950 с ионами аминокислот при 298 К

Форма ионита	Ион аминокислоты	СОЕ, ммоль/г	$\bar{X}$ по обменному механизму	СЕ, ммоль/г	$\tilde{k}$
H <sup>+</sup>	Ala <sup>+</sup>	0,3	0,11	2,8	2,9
	Ala <sup>±</sup>	0,5	0,13	3,8	3,1
	Ala <sup>-</sup>	0,2	0,11	1,8	0,5
	Gly <sup>+</sup>	0,8	0,15	5,3	4,1
	Gly <sup>±</sup>	1,1	0,12	8,8	3,3
	Gly <sup>-</sup>	0,5	0,16	3,2	3,0
Na <sup>+</sup>	Gly <sup>+</sup>	0,7	0,23	3,0	2,1
	Ala <sup>+</sup>	0,6	0,22	2,7	2,0

\* Погрешность определения сорбционных емкостей не превышает 1,5 %, коэффициента равновесия – 2,5 %.

лотой. С ростом концентрации аминокислоты постоянство  $\tilde{k}$  нарушается, что свидетельствует об изменении типа сорбционного равновесия, характеризующегося дополнительной сверхэквивалентной сорбцией с образованием ассоциатов между <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>- и COO<sup>-</sup> -группам в фазе ионообменника, на что указывают ИК-полосы поглощения в области 1630 и 3010 см<sup>-1</sup>.

Количество обеих аминокислот, поглощенных по необменному механизму, значительно превосходит емкость сорбента по обменному механизму (таблица 7). Максимальная емкость полиамфолита по биполярному иону глицина обусловлена размером его молекулы, который меньше молекулы аланина. Последнее обстоятельство обеспечивает значительную диффузию глицина вглубь ионообменника. Минимальные значения как СОЕ, так и СЕ Purolite S950 соответствуют сорбции анионов аланина, что может быть связано с частичным переходом ионообменника из протонированной формы в депротонированную в щелочном растворе. На депротонированной форме полиамфолита возможна сорбция только катионов глицина или аланина, что также обусловлено перезарядкой поверхности ионообменника.

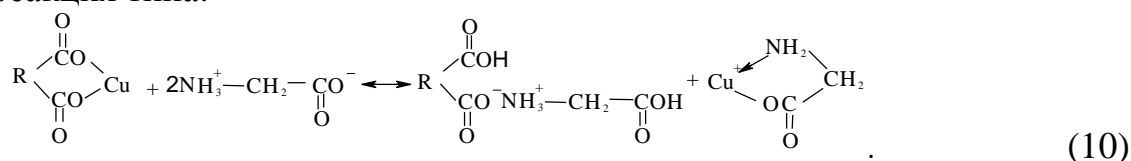
Таким образом, наибольшую селективность полиамфолиты АНКБ-35 и Purolite S950 проявляют к биполярным ионам аминокислот в условиях образования ассоциатов в фазе сорбента по механизму сверхэквивалентной сорбции с увеличением концентрации биполярного иона во внешнем растворе, в то время как на карбоксильных и фосфорнокислых катионообменниках преимущественно сорбируется анион. Сорбционные емкости увеличиваются по-

Расчет коэффициентов ионного обмена моноионных форм аминокислот ( $\tilde{k}$ ) по начальному участку изотермы выполнен по уравнению (9). Значения  $\tilde{k}$ , приведенные в таблице 7, остаются постоянными в пределах погрешности определения до некоторой степени заполнения ионообменника аминокис-

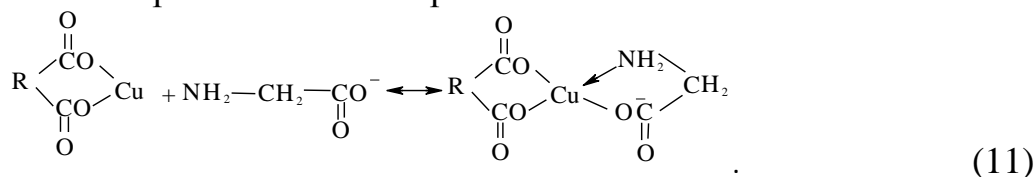
следовательно от карбоксильных к иминокарбоксильному, фосфорнокислым и аминфосфоновому ионообменникам.

**В пятой главе** излагаются закономерности распределения алифатических аминокислот и катионов металлов между комплексообразующим ионообменником и водным раствором. Сложность системы «комплексообразующий ионообменник – аминокислота – катионы переходного металла» заключается в том, что кроме сорбционных и кислотно-основных равновесий в сорбенте и равновесном водном растворе могут образовываться комплексные соединения. В присутствии низкомолекулярного лиганда катион-комплексообразователь может распределяться между ионообменником и раствором, при определенных условиях возможно образование смешаннолигандных соединений в сорбенте. Тем самым появляется возможность разделения смеси катионов металлов на комплексообразующем ионообменнике при помощи низкомолекулярного лиганда, и, наоборот, с помощью высокомолекулярного комплексообразователя разложение комплексных соединений, содержащихся в растворе, на лиганд и металл-комплексообразователь.

В работе изучено взаимодействие глицина и метионина с медной формой карбоксильных катионообменников. С использованием метода переменных концентраций, калориметрического и спектроскопических методов установлено, что при низких концентрациях глицина в равновесном растворе с pH 6 - 11 на карбоксильных катионообменниках может протекать ионообменная реакция типа:



В щелочных растворах преимущественно присутствует анионная форма аминокислоты и может реализовываться равновесие:



Предположение об образовании смешаннолигандного комплекса в фазе ионообменника базируется на отсутствии увеличения концентрации ионов меди (II) в равновесном растворе при низких концентрациях глицина, III типе изотерм сорбции анионов глицина на катионообменниках в медной форме, а также изменении интенсивности отдельных полос поглощения и появлении новых максимумов на ИК-спектрах. Кроме того, энтальпия сорбции аминокислоты из раствора pH 8,0 на КБ-2 составляет  $\Delta_{\text{ab}}H = 8084 \pm 161$  Дж/г, что косвенно подтверждает сорбционные взаимодействия, а из раствора с pH 11,0  $\Delta_{\text{ab}}H = -23214 \pm 360$  Дж/г, что свидетельствует о комплексообразовании.

Водородный показатель среды имеет определяющее значение для коэффициентов распределения ( $K_d$ ) аминокислот между ионообменниками и водными растворами (рисунок 8). В слабокислых и нейтральных растворах  $K_d$  имеют практически постоянную величину и незначительно увеличиваются с ростом кислотности, минимальные  $K_d$  установлены в области pH, близкой к

изоэлектрической точке аминокислоты. Увеличение коэффициентов распределения происходит при рН от 8 до 12, причем на КБ-2 сорбция в два раза выше, чем на КБ-4. Как известно, полная статическая обменная емкость КБ-2 выше, чем КБ-4 примерно в 1,5 и установленная в настоящей работе предельная сорбционная емкость по анионам метионина также выше примерно в 1,5 раза. Кроме того, КБ-2 более селективен к ионам двухвалентных металлов, чем КБ-4, и поэтому на КБ-2 образуется большее количество центров, способных удерживать аминокислоту. При сорбции ионов меди (II) на КБ-2 наблюдается изменение строения образующихся комплексов металла в фазе ионообменника при изменении рН равновесного раствора и внутри зерна, который может влиять на природу образующихся комплексов меди с аминокислотой.

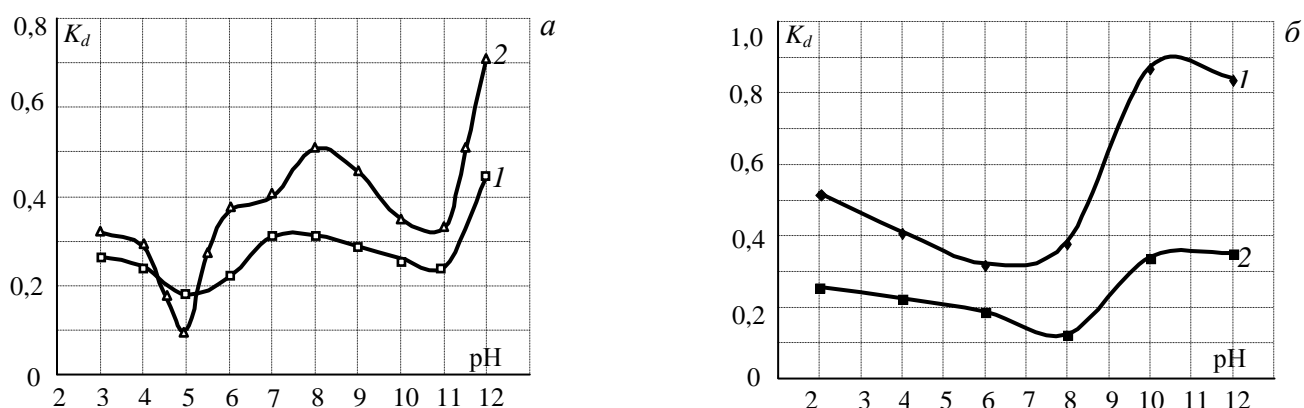


Рисунок 8 – Коэффициенты распределения глицина (а) и метионина (б) между КБ-2 (1) или КБ-4 (2) в медной форме и водным раствором с различным рН

При изучении взаимодействия метионина с медной и никелевой формами фосфорнокислых катионообменников установлено, что сорбция аниона метионина на КРФ-5п ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и КФ-7 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) приводит к разрушению ионитного комплекса более активным лигандом и выделению катионов меди (II) из ионообменника в раствор. Сделано предположение, что элюирование меди (II) происходит по механизму ионного обмена: аминокислота замещает катион металла в фазе сорбента. При сорбции биполярного иона метионина фосфорнокислыми ионообменниками медь (II) в раствор выделяется в следовых количествах, что позволяет сделать вывод об образовании в фазе ионообменника смешаннолигандного комплекса. Сложный, зависящий от ионной формы сорбента и водородного показателя раствора, характер равновесий подтверждается видом изотерм сорбции в обычных и характеристических координатах Кокотова, состоящих из двух или трех прямых линий.

В равновесном водном растворе в зависимости от количества добавленной аминокислоты образуются комплексы различного состава. Доказано образование кислых солей метионина при нейтральных значениях рН. Состав комплексных соединений метионин-медь и метионин-никель и их константы устойчивости определены с помощью спектрофотометрического и потенциометрического методов. Присутствие одного типа поглощающих частиц для системы с  $\text{Cu}$  (II) и двух типов – для системы с  $\text{Ni}$  (II) подтверждено графическим методом определения числа частиц в растворе, основанным на

матричном анализе<sup>2</sup>, и рассчитаны константы устойчивости ( $K_y$ ) метионинатов металлов с использованием метода Бьеррума, значения  $\lg K_y$  для  $[\text{Cu}(\text{Met}_4)]^{2+}$  составили 6,5,  $[\text{Ni}(\text{Met}_4)]^{2+}$  – 4,2. Константы устойчивости протонированных комплексов метионина с медью (II) и никелем (II) ниже  $\overline{K}_y$ , соответствующих ионитных комплексов с фосфорнокислыми ионообменниками ( $\lg \overline{K}_y \approx 7,2$ ), поэтому при введении в фазу ионообменника метионина из кислых и нейтральных растворов происходит образование координационно-ненасыщенной формы ионообменника с последующим образованием смешанных ионитных комплексов.

Для установления возможности **разделения аминокислот и ионов металлов на АНКБ-35** необходимо выяснить конкурентоспособность иминокарбоксильных групп полиамфолита по отношению к анионам аминокислот. Изотермы сорбции аминокислотных комплексов металлов (II) на АНКБ-35 аппроксимировали линейным уравнением Кокотова, величины зарядов подбирали до максимальной достоверности аппроксимации. Определено, что в фазу ионообменника входит однозарядный аминокислотный комплексный ион металла и образуются ионитные комплексы одного состава. В щелочной среде ( $\text{pH} > 11$ ) полиамфолит находится в координационно-активной (депротонированной) форме и сорбция аминокислотных комплексов меди (II) и никеля (II) происходит в результате вытеснения одного аниона аминокислоты иминокарбоксильной группой полиамфолита. Таким образом, образование смешанного комплекса в фазе сорбента может проходить не только при введении аминокислоты из раствора в ионитный комплекс, но и при взаимодействии комплексного иона металла и аминокислот с полиамфолитом.

Изучение сорбции метионина АНКБ-35 в медной и никелевой формах из растворов с различным рН показало, что из нейтральных растворов аминокислота сорбируется в сравнительно равных количествах (таблица 8), при этом устойчивость соединений в фазе ионообменника выше для никелевой формы. Константы устойчивости комплексных соединений меди и никеля с иминокарбоксильными группами ионообменника АНКБ-35 ( $\overline{K}_y$ ) меньше, чем с метионином в слабокислом растворе ( $K_y$ ), поэтому происходит элюирование катионов меди в кислый раствор по обменному механизму, ионитный комплекс разрушается.

Т а б л и ц а 8 – Сорбционные емкости АНКБ-35( $\text{Me}^{+2}$ ) по метионину при 298 К

Форма ионообменника	Поглощаемый ион	$\text{CE}_i$ , ммоль/г
$\text{Cu}^{+2}$	$\text{Met}^{\pm}$	3,2
	$\text{Met}^-$	10,7
$\text{Ni}^{+2}$	$\text{Met}^{\pm}$	3,5
	$\text{Met}^-$	8,0

\* Погрешность определения сорбционных емкостей не превышает 1,5 %

При взаимодействии анионов метионина с медной и никелевой формами ионообменника происходит образование достаточно устойчивых смешаннолигандных комплексов металлов в фазе ионообменника без элюирования катиона металла в раствор. При сорбции аниона метионина имеет место соотношение  $\overline{K}_y > K_y$ , поэтому анион

<sup>2</sup> Хартли Ф. Равновесия в растворах / Ф. Хартли, К. Бергес, Р. Оллок. – М.: Мир, 1983. – 360 с.

метионина не разрушает ионитный комплекс. АНКБ-35 в медной и никелевой формах может использоваться для сорбции аминокислот из раствора с  $pH > 6,0$ , а раствор аминокислоты с  $pH < 3,5$  может применяться для элюирования катионов металлов, содержащихся в смоле.

Коэффициенты распределения катионов меди (II) имеют наибольшие значения между катионообменником и слабощелочными растворами, между полиамфолитом и слабокислыми растворами (рисунок 9).

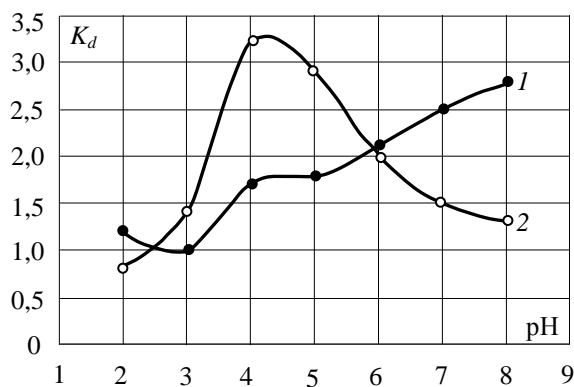


Рисунок 9 – Влияние pH на коэффициент распределения меди (II) между КБ-2 (1), АНКБ-35 (2) и раствором глицина с концентрацией  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup> при  $298$  К

Таким образом, сорбированные катионы могут взаимодействовать с лигандами, содержащимися во внешнем растворе, без разрыва координационной связи металл-функциональная группа ионообменника в условиях благоприятного сочетания констант устойчивости комплексов обменивающихся лигандов. При сорбции ионов металлов могут образовываться не только изолированные центры различного состава, но и их ассоциаты, в которых проявляются как обменная сорбция, так и диполь-дипольные взаимодействия. Такая воз-

можность определяется координационной ненасыщенностью центрального иона-комплексобразователя.

**В шестой главе описана роль растворителя в образовании сорбционных центров в комплексообразующих ионообменниках.** Для моделирования процессов выделения целевых компонентов из водных растворов необходимо знать не только их характеристики поглощения, но и количество и форму сорбированной воды в ионообменнике, поскольку растворитель непосредственно участвует во внешнем и внутреннем транспорте ионов. Воду по формам связи с полимерными материалами принято разделять на несколько видов: ближней гидратации – структурносвязанную и сорбционносвязанную; средней гидратации – капиллярную; дальней гидратации – свободную воду. Изотермы поглощения паров воды АНКБ-35 и Purolite S950 в различных формах в координатах  $n = f(a_w)$  (где  $n$  – количество поглощенной воды, ммоль H<sub>2</sub>O/ммоль функциональных групп;  $a_w$  – активность воды) имеют S-образную форму, характерную для гидрофильных соединений, и указывают на изменение типа взаимодействия воды и ионообменника с ростом активности растворителя.

Наличие противоионов приводит к неоднородности растворителя в ионообменнике. Глобулярная структура протонированного ионообменника может препятствовать гидратации полиамфолита, в то время как закрепленные на сорбенте протонированные ионы аминокислоты являются дополнительными центрами поглощения воды. Образование заряда на полимерных цепях ионообменника в натриевой форме увеличивает давление набухания полимера, вызывает взаимное отталкивание полимерных цепей, что благоприятствует поглощению растворителя. Катионы переходных металлов являются дополнительными центрами поглощения воды, однако координация ионом нескольких

лигандных групп может приводить к образованию дополнительных связей между цепями полимера, что снижает набухание ионообменника в медной и никелевой формах. Конечный эффект определяется относительным вкладом этих факторов.

Суммарное количество поглощенной воды сорбентом в различных ионных формах приведено в таблице 9. Наименьшая гидратационная способность для ионообменника Purolite S950 наблюдается в протонированной форме, максимальная – в натриевой. Гидрофильность натриевой формы ионообменника способствует увеличению количества свободной воды, в то время как глобулярная структура водородной формы ионообменника приводит к сжатию межцепочечных расстояний и уменьшению количества воды дальней гидратации.

Т а б л и ц а 9 – Характеристики гидратации и дегидратации Purolite S950

Равновесная характеристика	Форма ионообменника				
	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ala <sup>±</sup>	H <sup>+</sup>
$n^*$ , ммоль H <sub>2</sub> O/ммоль ФГ	8,09	6,67	6,47	5,66	4,53
$x^*$ , ммоль H <sub>2</sub> O/ммоль ФГ	8,52	7,17	7,11	6,57	5,39
$-\Delta_{\text{hyd}}H$ , Дж/г	1012±10	954±9	853±9	718±12	823±18
$\Delta_{\text{dehyd}}H$ , Дж/г	1038±12	995±10	905±20	743±12	880±18
$-\Delta_{\text{hyd}}G$ , кДж/моль	23,0±1,0	12,3±0,6	17,0±0,8	14,2±0,7	11,7±0,5

\*  $n$  – количество поглощенной воды,  $x$  – количество выделившейся воды

На основе изопиестических данных рассчитаны значения энергии гидратации ( $\Delta_{\text{hyd}}G$ ) по уравнению

$$\Delta_{\text{hyd}}G = nRT \ln a_w - RT \int_0^{a_w} n d \ln a_w, \quad (12)$$

представленные на рисунке 10. Для медной и водородной форм Purolite S950 наибольшее изменение  $\Delta_{\text{hyd}}G$  наблюдается при  $n \leq 1$ , аланиновой и никелевой – при  $n < 2$ , натриевой – при  $n \leq 5$ . Дальнейшее изменение  $\Delta_{\text{hyd}}G$  с ростом количества поглощенной воды для всех ионных форм ионообменника незначительно. Увеличение  $\Delta_{\text{hyd}}G$  обусловлено поглощением воды ближней гидратации, а вода дальней гидратации сорбируется при постоянных значениях энергии Гиббса.

Энергии Гиббса при предельном насыщении полиамфолита Purolite S950 водой представлены в таблице 9. Различия в величине  $\Delta_{\text{hyd}}G$  взаимодействия молекул воды с полиамфолитом могут быть обусловлены либо разницей в энтальпии сорбции воды сорбентом, либо изменениями в его структуре, отражающимися в величине энтропии.

Процесс сорбции целевого компонента можно рассматривать как двухстадийный: изменение гидратации ионообменника и изменение ионной формы, что подтверждает предположение о энергетически более выгодной сорбции аминокислоты на функциональных группах, занятых аминокислотой, по сравнению с сорбцией на аминокислотных группах ионообменника.

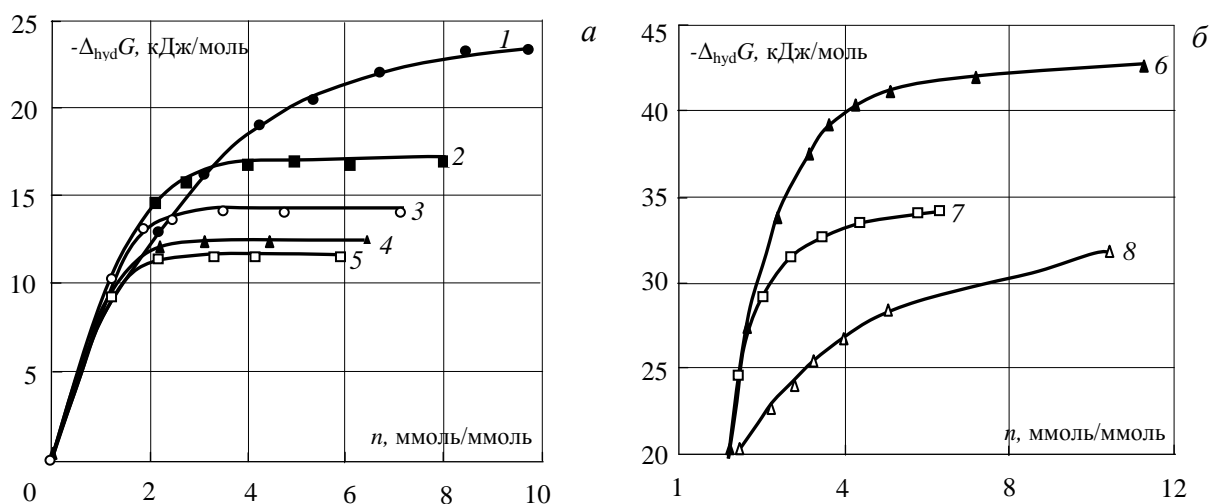


Рисунок 10 – Изменение энергии Гиббса гидратации Purolite S950 (а) и АНКБ-35 (б) при 298 К в натриевой (1, 7), никелевой (2), аланиновой (3), медной (4), протонированной (5, 8) и валиновой (6) формах

Значения тепловых эффектов гидратации, как и энергий Гиббса, определяются не только спецификой взаимодействия молекул воды с подвижными ионами, но и с функциональными группами полиамфолита. Максимальное значение  $\Delta_{\text{hyd}}H$  наблюдается при гидратации ионообменника в натриевой форме, минимальное – в аланиновой форме. Энтальпии дегидратации ионообменников ( $\Delta_{\text{dehyd}}H$ ), рассчитанные по данным дифференциального термического анализа с учетом вклада энтальпии испарения воды из сорбента при нагревании, также приведены в таблице 9. Различия между величинами энтальпий гидратации и дегидратации Purolite S950 составляют 3-14 % для различных ионных форм. Поскольку тепловой эффект набухания соответствует поглощению связанной воды и методом термогравиметрического анализа установлено, что высушивание не удаляет весь растворитель из ионообменника, то сорбция воды в калориметрическом сосуде происходит полимером, содержащим воду ближней гидратации.

Метод термического анализа позволил оценить состояние воды в фазе ионообменников, установить возможное перераспределение воды, вызванное состоянием функциональных групп и природой противоионов в фазе сорбента. Сложный характер взаимодействия в системе «вода – ионообменник» предполагает, что процесс дегидратации не является одностадийным, то есть молекулы воды обладают различной подвижностью и энергией связи с полимером. Удаление воды из ионообменника происходит для всех ионных форм сорбента в температурном интервале 298 – 443 К. Количество удаленного растворителя зависит от ионной формы сорбента. Необходимо отметить, что для образца сорбента, высушенного под вакуумом, на кривой ТГА наблюдается ступень потери массы, а на кривой ДТГ присутствует минимум в температурной области 293-443 К, что свидетельствует о наличии растворителя в сорбенте. Различие количества поглощенного растворителя, определенного методом изопиестирования и выделившегося в результате термической обработки, зависит от ионной формы Purolite S950 и составляет 7-9 %. Часть связанной воды не удаляется высушиванием под вакуумом при 343 К, весь растворитель



испаряется лишь при температуре выше 400 К для медной и никелевой форм и выше 420 К – для натриевой и аминокислотных форм.

По ТГ кривым набухших образцов Purolite S950 и АНКБ-35 рассчитана зависимость степени превращения  $\alpha$  (отношение изменения массы образца при данной температуре к общему изменению массы в конце процесса) от температуры. Зависимости  $\lg \alpha = f(1/T)$  состоят из трех линейных участков, соответствующих различным типам связи воды с полиамфолитом и количеству выделившегося растворителя ( $x$ ). Первый участок соответствует удалению свободной воды (температура на этом участке достигает 373 К), на втором участке выделяются молекулы воды средней гидратации, расположенные вблизи противоположных и функциональных групп, третий участок соответствует выделению молекул воды, связанных с аминофосфоновыми или иминокарбоксильными группами и ионами аминокислоты, меди (II) и никеля (II) по ион-дипольному типу. Данные, приведенные в таблице 10, свидетельствуют о различном соотношении энергетически неравноценной воды в полиамфолитах.

Т а б л и ц а 10 – Массовые доли\* (%) энергетически неравноценной воды в ионообменниках

Степень дегидратации	Форма ионообменника Purolite S950				
	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Ala <sup>±</sup>
I	28	27	22	16	25
II	58	46	45	61	52
III	14	27	33	23	23
	Форма ионообменника АНКБ-35				
	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Val <sup>±</sup>
I	7	5	10	4	1
II	60	55	62	65	91
III	33	40	28	31	8

\*Погрешность определения не превышает 1,5 %.

В обоих ионообменниках содержится наибольшее количество воды средней гидратации, содержание воды дальней гидратации сопоставимо во всех ионных формах каждого сорбента, введение аминокислотного радикала или катиона металла в фазу ионообменника вызывает изменение количества воды на всех ступенях дегидратации полимера. Проведенные в работе сорбционные исследования и полученные количественные характеристики распределения воды в ионообменниках позволяют высказать предположение об изменениях, происходящих вблизи активных центров сорбента. Взаимодействие катионов меди (II) и никеля (II) с аминофосфоновыми группами ионообменника сопровождается не только образованием комплексного соединения, но и уменьшением количества гидратной воды. Образование насыщенных координационных связей переходных металлов с функциональными группами сорбента снижает способность к удерживанию растворителя ионитным комплексом. При взаимодействии биполярных ионов аланина с полиамфолитом протекает ионообменное и сверхэквивалентное поглощение, и изменения количества воды в ионообменнике практически не происходит. Энергетические характеристики сорбции показывают, что ионный обмен характерен при небольших концентрациях (степень заполнения до 10 %) биполярных ионов в фазе сорбента. Большую роль играет сверхэквивалентная сорбция, которая обуславливает рост концентрации аминокислот в фазе ионообменника.

**В седьмой главе** представлены результаты исследования сорбции и разделения компонентов на комплексообразующих ионообменниках в дина-

**мических условиях.** Многостадийный гетерогенный процесс ионного обмена включает транспорт ионов сорбтива в жидкой фазе к поверхности зерна и удаление от нее десорбируемых ионов, межфазный перенос, закрепление сорбата и диффузию сорбируемых и десорбируемых ионов внутри зерна.

Для уточнения вклада внешней и внутренней диффузии ионов изучена кинетика сорбции биполярных ионов глицина на Purolite S950 ( $H^+$ ) методом постоянно обновляемого раствора с высокой концентрацией сорбтива. При низких степенях заполнения сорбция биполярных ионов протекает со скоростью  $1,02 \cdot 10^{-4}$  моль/(г·мин), через 40 мин наблюдается резкое уменьшение скорости, что может быть связано с изменением вкладов лимитирующих стадий в скорость сорбционного процесса. Вероятно, сорбция аминокислот протекает в режиме смешанно-диффузионной кинетики с переходом лимитирования внешней диффузии во внутреннюю.

Высказанное предположение подтверждено видом выходных кривых сорбции ионов аминокислот в динамических условиях. Обостренные начальные и размытые конечные участки кривых косвенно свидетельствуют о доминировании внешнедиффузионной стадии в массопереносе. Внешнедиффузионный характер лимитирования кинетики сорбции подтверждается также зависимостью скорости сорбционного процесса от концентрации сорбтива и скорости пропускания очищаемого раствора. Размывание сорбционного фронта при высоких степенях заполнения может быть вызвано изменением объема гранул полиамфолита и, как следствие, изменением транспортных характеристик ионов и увеличением вклада внутренней диффузии.

Проведено **математическое описание динамики ионного обмена** на неподвижном слое сорбента. Рассчитанные равновесные характеристики сорбции, установленный механизм сорбции и показанная необходимость учета полного диффузионного сопротивления позволили выбрать математическую модель. В работе усовершенствован метод расчета динамики ионообменных процессов в колонне с неподвижным слоем сорбента, основанный на модели Томаса<sup>1</sup>, в которой уравнение материального баланса дополняется уравнением кинетики. Дифференциальное уравнение переноса вещества при прохождении раствора через слой ионообменника высотой  $dl_0$  при допущении о пренебрежимо малом влиянии продольной диффузии имеет вид

$$u \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{\partial c_s}{\partial l_0} + \frac{\partial c_r}{\partial \Theta} = 0, \quad (13)$$

где  $u$  – средняя скорость течения раствора в каналах слоя, м/с;  $\varepsilon$  – порозность слоя;  $l_0$  – высота слоя ионообменника, м;  $\Theta$  – продолжительность контакта слоя ионообменника с раствором,  $\Theta = \tau - l_0/u$ , с;  $\tau$  – время контакта слоя сорбента с раствором, с.

Для определения скорости переноса компонента в выражении (13) использовано кинетическое уравнение<sup>1</sup>

$$\frac{\partial c_r}{\partial \Theta} = \chi a \left[ c_s \left( 1 - \frac{c_r}{c_{rm}} \right) - \frac{1}{k} (c_{s_0} - c_s) \frac{c_r}{c_{rm}} \right], \quad (14)$$

где  $\chi$  – кинетический коэффициент, имеющий смысл коэффициента массопередачи, м/с;  $a$  – удельная площадь поверхности ионообменника, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $c_{rm}$  – полная обменная емкость ионообменника, кмоль/м<sup>3</sup>;  $c_{s_0}$  – начальная концентрация компонента в растворе, кмоль/м<sup>3</sup>;  $k$  – коэффициент ионообменного равновесия.

Получена зависимость относительной концентрации сорбируемого компонента в растворе на выходе из колонны  $c_s/c_{s_0}$  от продолжительности контакта сорбента с раствором  $\Theta$ . После полного насыщения слоя сорбируемым компонентом ( $c_r = c_{rm}$ ) на кривой  $(c_s/c_{s_0}) = f(\Theta)$  устанавливается постоянное значение  $c_s/c_{s_0} = 1$ . Аналитическое решение математической модели для отношений концентраций компонента в фазе сорбента имеет вид<sup>1</sup>:

$$\frac{c_r}{c_{rm}} = \frac{1 - J\left(\frac{n}{k}, nT\right)}{J\left(\frac{n}{k}, nT\right) + \left[1 - J\left(\frac{n}{k}, nT\right)\right] \exp\left[\left(1 - \frac{1}{k}\right)(n - nT)\right]}, \quad (15)$$

где  $I_0$  – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка;  $T$  – безразмерное время контакта ионообменника с раствором,  $T = \frac{c_{s_0}}{c_{rm}} \chi a \Theta$ ;  $n$  – безразмерная высота

слоя,  $n = \chi a l_0 / u \varepsilon$ ; значения функции  $J(\alpha, \beta) = 1 - e^{-\beta} \int_0^\alpha e^{-\zeta} I_0(2\sqrt{\beta\zeta}) d\zeta$  для разных  $\alpha$  и  $\beta$  и ее математические свойства приведены в справочной литературе.

Количественная оценка кинетического коэффициента  $\chi$  проводилась в условиях установления стационарного концентрационного фронта после перехода в твердую фазу половины сорбируемого компонента ( $c_s/c_{s_0} = c_r/c_{rm} = 1/2$ ). В этом случае уравнение массоотдачи и выражение для кинетического коэффициента  $\chi$  принимают вид:

$$\beta_{ж} a \left( \frac{c_{s_0}}{2} - c_{s_i} \right) = \beta_{т} a \left( c_{r_i} - \frac{c_{r_m}}{2} \right), \quad (16)$$

$$\chi = \frac{4\beta_{ж} (c_{s_0} / 2 - c_{s_i})}{c_{s_0} (1 - 1/k)}, \quad (17)$$

где  $c_{s_i}$  и  $c_{r_i}$  – равновесные концентрации сорбируемого компонента в растворе и фазе ионообменника в текущий момент времени;  $\beta_{ж}$  и  $\beta_{т}$  – коэффициенты массоотдачи в каналах слоя и в зернах ионообменника, м/с.

Совместным решением уравнений (16) и (17) определены значения  $c_{r_i}$ ,  $c_{s_i}$  и  $\chi$ . Необходимым условием применения указанной модели является надежная оценка кинетического коэффициента, связанного с коэффициентом переноса сорбируемого компонента в каналах слоя и зернах сорбента. Сложность гидродинамической обстановки в каналах слоя ионообменника ограничивает

возможность теоретического анализа конвективного переноса, поэтому перенос компонента к поверхности зерен ионообменника рассматривали аналогичным переносу в трубчатых каналах (капиллярная модель). Согласно этой модели зернистый слой сорбента рассматривается как пористое тело с изменяющимся сечением проходных каналов, по которым осуществляется движение жидкости. Допустимость такого подхода к системам, в которых коэффициент диффузии компонента в растворе значительно меньше коэффициента кинематической вязкости жидкости, подтверждена экспериментально<sup>3</sup>. В качестве величины, определяющей режим движения жидкости, используется число Рейнольдса. Коэффициент массоотдачи  $\beta_{\text{ж}}$  определен при ламинарном течении в прямолинейном канале диаметром  $d$  и длиной  $l$ . Для этого использована зависимость числа Прандтля (Pr) от безразмерной продольной координаты ( $x_+$ ), направленной по оси канала в сторону движения жидкости. В соответствии с моделью одномерного капиллярного течения предполагается, что при  $\text{Pr} \gg 1$  толщина диффузионного пограничного слоя мала, массоотдача не зависит от возмущений потока, вызванных извилистостью каналов.

Отсутствие в литературе данных о коэффициентах диффузии ионов аминокислот в зерне ионообменника обусловили необходимость разработать способ расчета эффективных коэффициентов диффузии ионов в зерне сорбента ( $D_{\text{ТВ}}$ ), основанный на применении теории подобия и анализе кинетики процесса сорбции на макропористом сорбенте. Перенос вещества в зерне ионообменника рассматривался как диффузия в частице сферической формы. В результате контакта с раствором на поверхности раздела устанавливается сорбционное равновесие  $c_r = f(c_s^{\text{ПОВ}})$ , что соответствует начальному и граничному условию  $c_r(r, 0) = 0$ ;  $c_r(R, \tau) = f(c_s^{\text{ПОВ}})$ . Аналитическое решение рассматриваемой задачи при условии постоянства концентрации сорбтива на поверхности зерна ионообменника представлено в виде уравнения<sup>4</sup>

$$\frac{c_r(r, \tau)}{c_r^{\text{ПОВ}}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} \exp(-n^2 \pi^2 \text{Fo}), \quad (18)$$

где  $c_r^{\text{ПОВ}}$  – равновесная концентрация иона на поверхности со стороны твердой фазы, моль/кг;  $c_r(r, \tau)$  – текущая концентрация компонента в зерне ионообменника, моль/м<sup>3</sup>;  $\tau$  – время контакта зерна сорбента с жидкостью, с;  $r$  – координата (текущий радиус), м.

Соотношение  $\frac{D_{\text{ТВ}} \tau}{R^2}$  имеет значение числа Фурье (Fo), результаты численного решения которого табулированы. Таким образом, задача расчета коэффициентов диффузии в твердой фазе сводится к определению текущих концентраций ионов в зерне  $c_r(r, \tau)$  и концентрации на поверхности твердой фазы ( $c_r^{\text{ПОВ}}$ ).

<sup>3</sup> Кишиневский М. Х. Массообмен в неподвижном зернистом слое при малых числах Рейнольдса. / М. Х Кишиневский, Т. С. Корниенко, М. А. Лейкин // Жур. прикл. химии. – 1986. – Т. LIX, № 10. – С. 2167-2169.

<sup>4</sup> Boyd G. E. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by zeolites. 2. Kinetics / G.E. Boyd, A.W. Adamson and L.S. Meyers // Journal Chemical Societe. – 1947. – V. 69, № 10-11. – P. 2836-2848

Концентрация ионов на поверхности зерна со стороны твердой фазы соответствует равновесной концентрации компонента в ионообменнике. Поэтому  $c_r^{\text{пов}}$  при соответствующих равновесных концентрациях ионов на поверхности зерна со стороны жидкости ( $c_s^{\text{пов}}$ ) определяли по изотермам сорбции компонентов на полиамфолите.

Для определения концентрации ионов на поверхности зерна со стороны жидкости, устанавливающейся при заданной текущей концентрации, использовали уравнение

$$c_s^{\text{пов}} = c_s - \frac{j}{\beta_{\text{ж}} S_{\text{пов}}}, \quad (19)$$

где  $c_s$  – текущая (к моменту времени  $\tau$ ) концентрация ионов в растворе, моль/м<sup>3</sup>;  $\beta_{\text{ж}}$  – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с;  $S_{\text{пов}}$  – площадь поверхности частиц слоя сорбента, м<sup>2</sup>;  $j$  – диффузионный поток,

$$j = \frac{(c_s^{\text{нач}} - c_s) V_{\text{ж}}}{\tau}, \quad (20)$$

где  $V_{\text{ж}}$  – объем жидкости, м<sup>3</sup>, циркулирующей в колонне в течение времени  $\tau$ , с;  $c_s^{\text{нач}}$  – начальная концентрация переносимого вещества в растворе, моль/м<sup>3</sup>.

Текущую концентрацию ионов в растворе ( $c_s$ ) при различном времени контакта раствора с ионообменником определяли по выходным кривым сорбции компонента в динамических условиях. Для расчета коэффициента массоотдачи в рабочем растворе ( $\beta_{\text{ж}}$ ) использована модель одномерного капиллярного течения. Эффективные коэффициенты диффузии биполярных ионов глицина и аланина в зерне Purolite S950 (H<sup>+</sup>) оказались равны  $5,8 \cdot 10^{-12}$  и  $3,8 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с. Различие коэффициентов диффузии аминокислот, по-видимому, связано с размером молекул: скорость перемещения глицина – простейшей алифатической аминокислоты – несколько выше, чем аланина.

Адекватность предложенной модели проверена при ионном обмене катионов металлов на Purolite S950 (Na<sup>+</sup>) и сорбции биполярных ионов аминокислот на Purolite S950 (H<sup>+</sup>) (рисунок 11 и 12) на экспериментальной ионообменной установке. Принципиальным отличием предложенного способа расчета выходных кривых сорбции является учет внутренней и внешней диффузий и возможность адекватного описания сорбции из растворов не только катионов металлов, но и аминокислот. При любых значениях  $c/c_0$  экспериментальные и расчетные кривые сорбции имеют расхождение не более 8 %, что допустимо для описания выходных кривых ионного обмена.

**Разделение близких по свойствам алифатических аминокислот** может быть основано на различии их коэффициентов диффузии и равновесия сорбции ионов при различных рН раствора или рабочих формах комплексообразующего ионообменника. Например, на катионообменнике КБ-4 в H<sup>+</sup> - форме возможно эффективное выделение анионов метионина из смеси с глицином; на КБ-2 и КБ-4 в Na<sup>+</sup> - форме разделение глицина и метионина; на полиамфолите АНКБ-35 (H<sup>+</sup> или Na<sup>+</sup>) разделение биполярных ионов глицина и метионина; на Purolite S950 (H<sup>+</sup>) выделение анионов глицина из смеси с аланином.

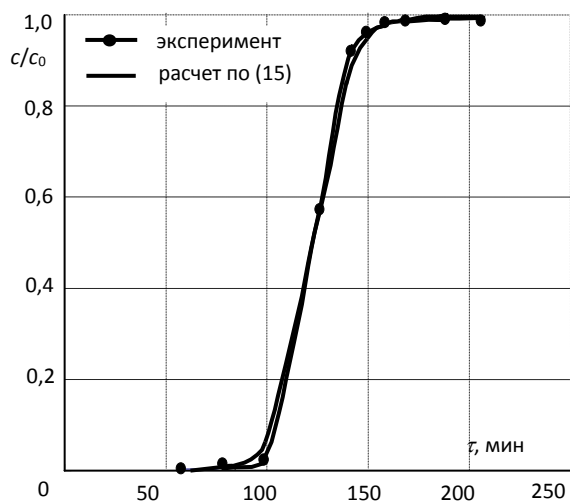


Рисунок 11 – Выходные кривые сорбции глицина на Purolite S950 ( $H^+$ ) с высотой слоя 0,068 м, исходной концентрацией 0,033 моль/дм<sup>3</sup> и скоростью пропускания 5 см<sup>3</sup>/мин

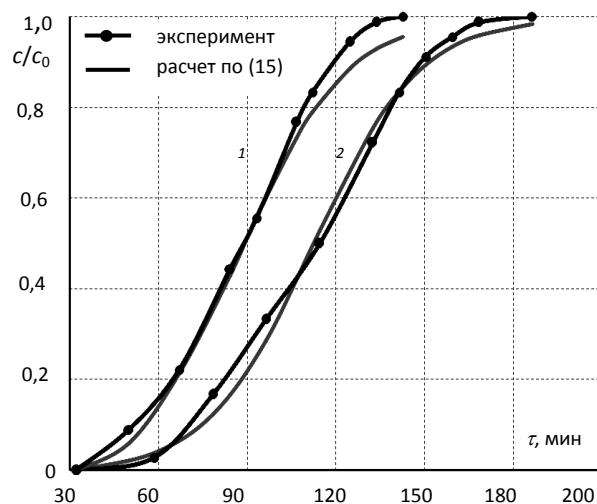


Рисунок 12 – Выходные кривые сорбции  $\alpha$ -аланина на Purolite S950 ( $H^+$ ) с высотой слоя 0,068 м и при скорости пропускания 9 см<sup>3</sup>/мин (1); 7 см<sup>3</sup>/мин (2)

Исследование и анализ сорбции индивидуальных компонентов в статических и динамических условиях позволили предложить физико-химические основы двух принципов разделения аминокислот и катионов металлов из многокомпонентных растворов. В первом случае если селективность сорбтивов к ионообменнику различается более чем на полтора порядка, выделение происходит на стадии сорбции. В фазу сорбента переходит преимущественно один из компонентов, который затем выделяется на стадии регенерации, а другой остается в исходном растворе. Во втором случае если селективность сорбтивов близка, выделение происходит на стадии десорбции (элюирования) путем подбора кислотности раствора, при которой элюент имеет более высокое сродство (например, константу устойчивости комплексов) к одному из разделяемых компонентов. В фазу сорбента переходят оба вещества, а на стадии десорбции выделяется один компонент, который концентрируется в элюате.

На экспериментальной ионообменной установке проведено разделение алифатических аминокислот на стадии сорбции (по первому принципу), основанное на различии коэффициентов диффузии и обмена. Степень разделения исходной смеси глицина и метионина составила 70 %. Разделение катионов двухзарядных металлов осуществляли на стадии десорбции (по второму принципу) раствором глицина, при этом степень разделения ионов меди (II) и никеля (II) составила 100 %. Реализованные в настоящей работе способы разделения двух ионов достаточно универсальны и могут быть применены для создания принципиально новых технологических решений выделения и разделения катионов металлов и близких по свойствам аминокислот из многокомпонентных водных растворов.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Выявлена природа сорбционных взаимодействий алифатических аминокислот на протонированной (водородной) и депротонированной (натриевой) формах комплексообразующих ионообменников, учитывающая изменения ионных форм компонентов при различном водородном показателе среды, предложены схемы гетерогенных равновесий. На карбоксильных и фосфорнокислых ионообменниках в водородной форме обмен биполярных ионов и анионов аминокислот происходит с изменением заряда ионов сорбтива при переходе к сорбату за счет протонирования его карбоксильных групп. После модификации сорбента противоионами аминокислот протекает сверхэквивалентная сорбция в результате сорбат–сорбатного взаимодействия с образованием аминокислотных ассоциатов, специфических гидрофильных и неспецифических гидрофобных связей с матрицей полимера. Для возникновения сверхэквивалентной сорбции в карбоксильных ионообменниках достаточно модификации функциональных групп аминокислотными противоионами на 2–5 %, а в фосфорнокислых – на 10–20 %. На депротонированных ионообменниках происходит необменная сорбция аминокислот за счет кулоновского притяжения, малоэффективное поглощение ионизированными ионообменниками объясняется незначительной сверхэквивалентной сорбцией.

2. Создана база данных по равновесным характеристикам сорбции изученных алифатических аминокислот комплексообразующими ионообменниками. Установлено, что сорбционные емкости увеличиваются последовательно от карбоксильных к иминокарбоксильному и фосфорнокислым ионообменникам, достигая наибольшего значения на аминофосфоновом полиамфолите. Сравнение сорбционных характеристик систем «комплексообразующие ионообменники – алифатические аминокислоты» со свойствами ранее изученных систем «сульфакатионообменник – ароматические аминокислоты» и «высокоосновный анионообменник – ароматические и гетероциклические аминокислоты» показало преимущество исследованных систем для выделения бифункциональных соединений из растворов. Полученные зависимости коэффициентов распределения алифатических аминокислот между равновесным раствором и комплексообразующими ионообменниками от водородного показателя среды позволили предложить эффективные условия выделения целевых компонентов. В общем случае на карбоксильных и фосфорнокислых катионообменниках преимущественно сорбируются ионы, а на полиамфолитах – биполярные ионы аминокислот. Определены основные (природа и форма ионообменника, рН раствора) и второстепенные (плотность функциональных групп сорбента, гидрофобность аминокислоты) факторы, влияющие на распределение компонентов в изученной системе.

3. Предложен способ определения энтальпии сорбции веществ на модернизированной калориметрической установке, работающей в изопериболическом режиме по схеме герметичного жидкостного калориметра и позволяющей благодаря многоампульному устройству калориметрического сосуда при однократном снаряжении ячейки измерять тепловой эффект в широком интервале степеней заполнения ионообменника сорбатом. Создана база дан-

ных по энтальпиям сорбции изученных алифатических аминокислот комплексобразующими ионообменниками. Установлено, что интегральные энтальпии сорбции и коэффициенты сорбционного равновесия ионов аминокислот на катионообменниках и полиамфолитах имеют симбатную зависимость от степени заполнения сорбента или водородного показателя среды, что указывает на энтальпийный характер поглощения.

4. Характер взаимодействия алифатических аминокислот с медной и никелевой формами комплексобразующих ионообменников зависит от вида комплексов в сорбенте и равновесном растворе, определяющих соотношение их констант устойчивости. Если константа устойчивости ионитного комплекса ( $\widetilde{K}_y$ ) выше константы устойчивости соединения с низкомолекулярными лигандами в растворе ( $K_y$ ), то сорбированные катионы металла взаимодействуют с входящими ионами аминокислоты без разрыва координационной связи металл–функциональная группа ионообменника и образуют смешаннолигандные комплексы в фазе ионообменника. Такой вид взаимодействия установлен на карбоксильных катионообменниках и полиамфолите в щелочных растворах, а на фосфорнокислых ионообменниках – в кислых и нейтральных растворах. Если, наоборот,  $\widetilde{K}_y < K_y$ , то происходит разрушение ионитного комплекса и элюирование катионов металлов с образованием комплексных соединений в водном растворе. Такой процесс протекает на карбоксильных ионообменниках и полиамфолите в кислых и нейтральных растворах, а на фосфорнокислых ионообменниках – в щелочных растворах.

5. Изучено изменение общей гидратации и распределения трех типов энергетически неравноценной воды при сорбции ионов на полиамфолитах. Селективный обмен катионов переходных металлов сопровождается увеличением количества воды ближней гидратации на иминокарбоксильном полиамфолите в натриевой форме на 2 моля, на аминокислотном полиамфолите – на 1 моль, при этом общее количество растворителя в ионообменниках уменьшается. Сорбция ионов алифатических аминокислот не изменяет содержания воды ближней гидратации, при этом происходит увеличение общего количества растворителя в полиамфолитах. Доказано, что энергетически более выгодно поглощение биологически активных соединений ионообменником, модифицированным противоионами аминокислоты, чем сорбция непосредственно на ионогенных группах полиамфолита.

6. Показано, что сорбция биполярных ионов аминокислот на макропористом аминокислотном ионообменнике происходит в смешанно-диффузионном режиме. Проведен расчет выходных кривых по асимптотическому уравнению Томаса с применением модели одномерного капиллярного течения для оценки диффузионного сопротивления при движении раствора в каналах слоя ионообменника. Предложен способ определения эффективных коэффициентов внутренней диффузии ( $D_{\text{ТВ}}$ ), основанный на применении теории подобия и анализе кинетики процесса, и оценены  $D_{\text{ТВ}}$  катионов переходных металлов и биполярных ионов аминокислот в зерне сорбента. На экспериментальной сорбционной установке с неподвижным слоем аминокислотного полиамфолита и противоточной подачей очищаемого и регенерирующего



растворов проверена адекватность расчета выходных кривых обмена катионов меди (II) и никеля (II) на натриевой форме ионообменника и сорбции биполярных ионов глицина и  $\alpha$ -аланина на протонированной форме. Расхождение расчетных и экспериментальных кривых не превышало 3 – 8 % для различных сорбционных систем.

7. Проведенные исследования позволили предложить физико-химические принципы разделения целевых компонентов из многокомпонентных растворов, основанные на изменении селективности ионов в растворах с различным водородным показателем, и определить условия эффективного выделения аминокислот и/или катионов металлов из сложных растворов. Реализованные способы разделения компонентов основаны на различии их коэффициентов обмена и диффузии в фазе комплексообразующего ионообменника или на различии констант устойчивости комплексов в сорбенте и с низкомолекулярными лигандами в растворах с различным рН.

### Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. **Бондарева, Л. П.** Комплексообразование фосфорорганических биологически активных соединений : монография / Л. П. Бондарева, В. Ф. Селеменев. – Воронеж : ИПЦ «Научная книга», 2012. – 232 с.
2. Перелыгин, В. М. Термодинамические и термохимические характеристики водных растворов полиэтиленаминометилфосфоновых кислот в протонированной и натриевой формах / В.М. Перелыгин, А.Н. Амелин, Л.П. Ряскова (**Бондарева**) // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 1993. – № 3. – С. 59-62.
3. Амелин, А. Н. Термодинамика взаимодействия катионов двухвалентных металлов с азотфосфорсодержащими поликомплексонами / А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова (**Бондарева**), В. М. Перелыгин [и др.] // Журн. физ. химии. – 1993. – Т.67, № 11. – С. 2294-2296.
4. Перелыгин, В. М. Термодинамические характеристики протонированных соединений меди (II) с полиэтиленаминометилфосфовыми кислотами / В. М. Перелыгин, А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова (**Бондарева**) // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 1994. – № 5. – С. 62-65.
5. Амелин, А. Н. Термохимия взаимодействия ионов переходных металлов с фосфорсодержащими комплексонами / А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова (**Бондарева**), С. В. Кертман [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т. 39, № 6. – С. 974-976.
6. Перелыгин, В. М. Потенциометрическое и калориметрическое исследование полиэлектролитов / В. М. Перелыгин, Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова (**Бондарева**) // Журн. физ. химии. – 1994. – Т. 68, № 8. – С. 1409-1411.
7. Перелыгин, В. М. Термодинамическая оценка комплексообразования меди(II) с полиэтиленаминометилфосфовыми кислотами / В. М. Перелыгин, Л. П. Ряскова (**Бондарева**), А. Н. Амелин и др. // Журн. физ. химии. – 1995. – Т. 69, № 6. – С. 1092-1096.
8. **Бондарева, Л. П.** Термодинамический метод исследования комплексообразования катионов с полиамфолитами / Л. П. Бондарева, А. Н. Амелин, Ж. С. Амелина // Теория и практика сорбционных процессов: межвуз. сборник научных трудов. – 1999. – Вып. 25. – С. 194- 200.
9. Амелин, А. Н. Термохимия взаимодействия комплексообразующих полиэлектролитов с катионами металлов / А. Н. Амелин, **Л. П. Бондарева**, Ю. А. Лейкин [и др.] // Журнал неорг. химии. – 1999. – Т. 44, № 2. – С. 271-274.

10. Копылова, В. Д. Термодинамические характеристики кислотно-основного равновесия карбоксильных катионитов с различным количеством кросс-агента / В. Д. Копылова, А. Н. Амелин, Д. В. Овсянникова, **Л. П. Бондарева** [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, вып. 1. – С. 6-9.
11. Овсянникова, Д. В. Энтальпия сорбции глицина из водных растворов карбоксильными катионитами / Д.В. Овсянникова, В.Ф. Селеменев, **Л.П. Бондарева**, А.Н. Амелин // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 10. – С.1887 - 1890.
12. **Бондарева, Л. П.** Термодинамические характеристики взаимодействия катионов металлов с диэтилентриамином и его производными в водных растворах / Л.П. Бондарева, В.Ф. Селеменев, Д.В. Овсянникова [и др.] // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 2007. – Т. 50, № 11. – С. 90-93.
13. **Бондарева, Л. П.** Сорбция метионина на карбоксильных катионитах / Л.П. Бондарева, Д. В. Овсянникова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – № 6. – С. 981– 985.
14. Овсянникова, Д. В. Энтальпия сорбции глицина из водных растворов на карбоксильных катионитах в медной и смешанных формах / Д.В. Овсянникова, **Л.П. Бондарева**, В.Ф. Селеменев // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 8. – С. 1552-1555.
15. Селеменев, В. Ф. Влияние природы матрицы карбоксильных катионитов на сорбцию переходных металлов / В. Ф. Селеменев, **Л. П. Бондарева**, Д. В. Овсянникова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т.10, № 2. – С. 144-148.
16. Корниенко, Т. С. Выделение биологически активных веществ из минеральных растворов в ионообменной тарельчатой колонне / Т. С. Корниенко, **Л. П. Бондарева** // Вестник ВГТА. – 2008. – № 1. – С.78-79.
17. **Бондарева, Л. П.** Теоретические предпосылки выделения ионных форм глицина и метионина на протонированных карбоксильных катионообменниках / Л. П. Бондарева, Д. В. Овсянникова, Е. С. Лагутина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – № 6. – С. 986-993.
18. Овсянникова, Д. В. Равновесная сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках из растворов различной кислотности / Д. В. Овсянникова, **Л. П. Бондарева**, В. Ф. Селеменев [и др.] // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 5. – С. 961-966.
19. **Бондарева, Л. П.** Энтальпия взаимодействия водного раствора метионина с карбоксильными катионитами в медной форме / Л.П. Бондарева, Д.В. Овсянникова, В.Ф. Селеменев // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 6 – С. 1021-1025.
20. Корниенко, Т. С. К расчету процесса ионообменного разделения компонентов в колонне с неподвижным слоем ионита / Т.С. Корниенко, Е.А. Загоруйко, **Л.П. Бондарева** // Вестник ВГТА. – 2009. – № 1 (39) . – С. 44-47.
21. **Бондарева, Л. П.** Тепловые эффекты сорбции на ионообменных материалах (обзор). / Л.П. Бондарева, Ю.С. Перегудов, Д.В. Овсянникова, А.В. Астапов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 4. – С. 477-498.
22. **Бондарева, Л. П.** Термохимическая кинетика образования супрамолекулярных соединений аминокислот с карбоксильными катионообменниками / Л. П. Бондарева, Д. В. Овсянникова, В. Ф. Селеменев // Журн. неорг. химии – 2010. – Т. 55, № 2. – С. 332-338.
23. **Бондарева, Л. П.** Ионообменное выделение глицина из раствора с метионином на пилотной установке / Л. П. Бондарева, В. Ф. Селеменев, А. Е. Небольсин, А. А. Гапеев // Химическая технология. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 87-91.

24. Григорова, Е. В. Калориметрическая установка для измерения тепловых эффектов реакций в растворах / Е. В. Григорова, **Л. П. Бондарева**, А. В. Каданцев [и др.] // Журн. физ. химии. – 2010. – Т.84, № 9. – С. 1791-1794.
25. Григорова, Е. В. Равновесия метионина в водных растворах / Е. В. Григорова, **Л. П. Бондарева**, Т. С. Корниенко // Журн. общей химии. – 2010. – Т. 80, № 12. – С. 1988-1992.
26. Корниенко, Т. С. Оценка влияния диффузионного переноса на продолжительность рабочего цикла ионообменника / Т.С. Корниенко, Е.А. Загорулько, **Л.П. Бондарева** [и др.] // Вестник ВГТА. – 2010. – № 1. – С. 80-83.
27. Селеменев, В. Ф. Водорастворимые комплексы меди (II) с полиэтиленаминометилфосфоновой кислотой / В. Ф. Селеменев, **Л. П. Бондарева** // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т.19, № 1. – С. 73-79.
28. Григорова, Е. В., Ионообменное выделение метионина из водных растворов различной кислотности на КРФ-5п / Е. В. Григорова, **Л. П. Бондарева**, Т. С. Корниенко [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 5. – С. 749-753.
29. Гапеев, А. А. Влияние внутридиффузионного сопротивления на кинетику сорбции / А. А. Гапеев, Т. С. Корниенко, Е. А. Загорулько, **Л. П. Бондарева** // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 4. – С. 635-639.
30. **Бондарева, Л. П.** Энтальпии образования комплексов металлов с полиэтиленполиамин-N-метилфосфовыми кислотами / Л. П. Бондарева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 25, № 8. – С. 32-40.
31. Корниенко, Т. С. Влияние диффузионного переноса на кинетику ионообменного разделения компонентов / Т. С. Корниенко, **Л. П. Бондарева**, Е. А. Загорулько [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 17. – С.42-47.
32. Корниенко, Т. С. Математическая модель динамики сорбции в слое ионообменника / Т. С. Корниенко, Е. А. Загорулько, **Л. П. Бондарева** [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, вып. 6. – С.895-899.
33. Гапеев, А. А. Гидратация ионообменника Purolite S950 в депротонированных формах / А. А. Гапеев, **Л. П. Бондарева**, М. И. Бузин [и др.] // Журн. физ. химии. – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 863-867.
34. Корниенко, Т. С. Определение коэффициентов диффузии ионов металлов и аминокислот в фазе макропористого комплексобразующего ионообменника / Т. С. Корниенко, **Л. П. Бондарева**, Е. А. Загорулько [и др.] // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 2014. – Т. 57, вып. 10. – С. 62-65.
35. **Бондарева, Л. П.** Сорбция ионов аминокислот фосфорнокислыми катионообменниками / Л.П. Бондарева, Т.С. Корниенко, Д.В. Овсянникова, Е.В. Григорова // Вестник ВГУИТ. – 2014. – № 4. – С. 151-156.
36. Овсянникова, Д.В., Взаимодействие метионина с медными формами моно- и бифункциональных карбоксильных ионообменников / Д. В. Овсянникова, **Л. П. Бондарева**, Е. В. Григорова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, вып. 4. – С. 532-540.
37. **Бондарева, Л. П.** Особенности взаимодействия алифатических аминокислот с бифункциональным ионообменником / Л. П. Бондарева // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. – 2015. – № 4. – С. 7-13.
38. Гапеев, А. А. Гидратация и сорбция аминокислот иминофосфовым ионообменником / А.А. Гапеев, **Л. П. Бондарева**, А. В. Астапов, Т. С. Корниенко // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52, № 4. – С. 436-441.

**Патенты РФ**

39. Пат. 2366929 Российская Федерация, МПК G 01 N 21/33. Способ определения концентрации метионина в водных растворах / **Бондарева Л. П.**, Овсянникова Д. В., Селеменев В. Ф., Лагутина Е. С.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. акад. – № 2008118451/28; заявл. 13.05.08; опубл. 10.09.09, Бюл. № 25.
40. Пат. 2377512 Российская Федерация, МПК G01K 19/00. Цифровая автоматизированная схема измерения температуры и тепловой калибровки калориметра переменной температуры / Каданцев А. В., **Бондарева Л. П.**, Гайдин А. А., Григорова Е. В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. акад. – № 2008131344/28; заявл. 29.07.08; опубл. 27.12.09, Бюл. № 36.
41. Пат. 2371685 Российская Федерация, МПК G 01 K 17/08. Калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой / Бывальцев Ю. А., Хрипушин В. В., **Бондарева Л. П.** [и др.]; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. акад. – № 2008126969/28; заявл. 27.10.08; опубл. 27.10.09, Бюл. № 30.
42. Пат. 2378629 Российская Федерация, МПК G01K 17/08 B 15/00. Способ калориметрического определения сорбции веществ из растворов / **Бондарева Л. П.**, Григорова Е. В., Корниенко Т. С. Веретенникова А. В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. акад. – № 2008142942/28; заявл. 29.10.08; опубл. 10.01.10, Бюл. № 1.
43. Пат. 2435755 Российская Федерация, МПК C07C227/40, C07C319/28, G01N30/02, G01N30/96. Способ ионообменного разделения метионина и глицина / **Бондарева Л. П.**, Гапеев А. А., Корниенко Т. С. [и др.]; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. акад. – № 2010118036/04; заявл. 05.05.2010; опубл. 10.12.2011, Бюл. № 34.
44. Пат. 2466101 RU МПК C02F 1/42 B01J 45/00 B01J 47/02. Способ ионообменного разделения ионов меди (II) и никеля (II) / Гапеев А.А., **Бондарева Л.П.**, Корниенко Т. С., [и др.]; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. акад. – № 2011109306/05; заявл. 11.03.11; опубл. 20.09.12, Бюл. № 26.
45. Пат. 2485463 RU МПК G01K 17/08 G05D 23/30. Устройство для воздушного термостатирования калориметрической ячейки / Каданцев А. В., **Бондарева Л.П.**, Кривенко Н. Н., Жогова А. В. заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО Воронеж. гос. универ. иженер.технол. – № 2011152612/05; заявл. 22.12.11; опубл. 10.06.12, Бюл. № 17.

*Автор выражает искреннюю благодарность своим учителям д.х.н., профессору В. Ф. Селеменеву, д.т.н., профессору Т. С. Корниенко и ныне покойному д.х.н., профессору А. Н. Амелину за формирование научных взглядов, ценные советы и поддержку; заведующей кафедрой физической и аналитической химии ВГУИТ д.х.н., профессору РАН Т. А. Кучменко за помощь и постоянную моральную поддержку; д.х.н., профессору В. А. Иванову за ценные консультации; единомышленникам к.х.н., доценту Ю. А. Бывальцеву, к.т.н., доценту Е. А. Загоруйко, к.х.н., доценту А. В. Астапову, к.х.н., с.н.с. М. И. Бузину, к.х.н. Д. В. Овсянниковой, к.х.н. Е. В. Григоровой, к.х.н. А. А. Гапееву и всем соавторам публикаций за совместную многолетнюю работу.*