

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

На правах рукописи



Харина Анастасия Юрьевна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРА АРОМАТИЧЕСКАЯ
АМИНОКИСЛОТА – МИНЕРАЛЬНАЯ СОЛЬ**

Специальность 02.00.05– электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Елисеева Т.В.

Воронеж – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень условных обозначений, символов и принятых в работе сокращений	5
Введение.....	8
Глава 1. Ионообменные мембраны в растворах, содержащих аминокислоты (Обзор литературы).....	13
1.1 Электропроводность растворов аминокислот и ионообменных мембран в аминокислотных формах.....	13
1.2 Массоперенос аминокислот и других амфолитов через ионообменные мембраны при электродиализе.....	24
1.3 Особенности электромембранных процессов в интенсивных токовых режимах.....	32
1.4 Электромембранное обессоливание растворов органических амфолитов.....	39
1.5 Заключение к обзору литературы.....	49
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	51
2.1 Свойства тирозина, фенилаланина, аланина, триптофана.....	51
2.2 Методики количественного определения аминокислот.....	54
2.3 Методика количественного определения ионов минеральных солей.....	58
2.4 Ионообменные материалы, используемые в работе.....	60
2.5 Определение емкости и влагосодержания ионообменных материалов.....	63
2.6 Методики электродиализа, электродеионизации, получение вольт-амперных характеристик ионообменных мембран.....	63
2.7 ИК–спектроскопия ионообменных материалов, подготовка образцов.....	66
2.8 Методика сканирующей электронной микроскопии.....	67
2.9 Исследование образцов ионообменных материалов методом атомно-силовой микроскопии.....	68

2.10 Методика определения электропроводности ионообменных мембран.....	69
2.11 Математическая обработка результатов.....	70
Глава 3. Вольт-амперные и транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализе растворов ароматических аминокислот и минеральных солей.....	73
3.1 Влияние природы бокового радикала α -аминокислот на особенности электродиализа их смешанных растворов с неорганическими электролитами.....	73
3.2 Влияние типа ионообменной мембраны на вольт-амперные характеристики, массоперенос аминокислоты и ионов минеральной соли.....	88
3.3 Влияние различных минеральных ионов на вольт-амперные характеристики мембран и потоки аминокислот через мембраны в смешанных растворах.....	95
Глава 4. Деминерализация растворов аминокислот в электромембранной системе.....	109
4.1 Особенности обессоливания растворов аминокислот, отличающихся строением боковой цепи.....	109
4.1.1 Электродиализ в системе с различными ионообменными мембранами.....	109
4.1.2 Электродеионизация как метод деминерализации растворов ароматической аминокислоты.....	115
4.2 Изменение характеристик ионообменных мембран при деминерализации раствора ароматической аминокислоты методом электродиализа.....	118
Глава 5. Свойства анионообменных мембран в формах ароматических аминокислот.....	123
5.1 Электропроводность анионообменных мембран в аминокислотных формах.....	123

5.2	Свойства поверхности анионообменных мембран, сорбировавших аминокислоты.....	128
5.3	Структурные изменения анионообменного материала, контактировавшего с раствором ароматической аминокислоты.....	132
	Выводы	141
	Список литературы	144

Перечень условных обозначений, символов и принятых в работе сокращений

Аббревиатуры

- А – мембрана анионообменная
 АК – аминокислота
 ВАХ – вольт-амперная характеристика
 К – мембрана катионообменная
 ПЕ – полная емкость мембраны
 Э – галогенидсеребряный электрод
 ЭД – электродиализ
 ЭДИ – электродеионизация

Список условных обозначений

Латинские символы

- А – оптическая плотность раствора
 С – молярная концентрация, моль·дм⁻³
 С_{изо} – концентрация, при которой наблюдается пересечение концентрационных зависимостей электропроводности мембраны и равновесного раствора, моль·дм⁻³
 С_{равн} – равновесная концентрация, моль·дм⁻³
 С(*i*) - концентрация *i* иона на расстоянии *x*, моль·дм⁻³
 С_А⁰ – молярная концентрация исходного раствора по ионам А, моль·дм⁻³
 С_В⁰ – молярная концентрация исходного раствора по ионам В, моль·дм⁻³
 С_{*i*} – остаточная концентрация компонентов в секции деионизации при заданной плотности тока, моль·дм⁻³
 с_{in} — концентрация электролита на входе в канал, моль·дм⁻³
 С₀ – концентрация компонентов в исходном растворе, моль·дм⁻³
 D – коэффициент диффузии в растворе, см²·с⁻¹
 F – постоянная Фарадея, Кл·моль⁻¹
 f₁ – объемная доля гелевой фазы

- f_2 – объемная доля межгелевых промежутков
- h – межмембранное расстояние, см
- I – сила тока, мА
- i – плотность тока, мА·см⁻²;
- i_l – парциальная плотность тока, мА·см⁻²
- i_{lim} – предельная плотность тока, мА·см⁻²
- $i_{lim\text{ Exper}}$ – предельная плотность тока, измеренная экспериментально, мА·см⁻²
- $i_{lim\text{ Теор}}$ – предельная плотность тока, рассчитанная по формуле Левека мА·см⁻²
- J – поток компонента через мембрану, моль·см⁻²·с⁻¹
- J_{conv} – конвективный поток компонента через мембрану, моль·см⁻²·с⁻¹
- J_{diff} – диффузионный поток компонента через мембрану, моль·см⁻²·с⁻¹
- J_{migr} – миграционный поток компонента через мембрану, моль·см⁻²·с⁻¹
- L – потери аминокислоты при обессоливании, %
- l – длина канала обессоливания, м
- m – масса мембраны, г
- pI – значение рН, соответствующее изоэлектрической точке аминокислоты
- Q – полная емкость мембраны, ммоль·г⁻¹ сухой мембраны
- q – масса мембраны до высушивания, г
- q_1 – масса мембраны после высушивания, г
- R – универсальная газовая постоянная, м²·кг·с⁻²·К⁻¹·моль⁻¹
- R' – эффективное сопротивление мембраны, Ом
- R_a – активное сопротивление, Ом
- S – площадь мембраны, м²
- s – объемная доля сухого ионообменника
- S_f – фактор разделения компонентов
- Sh – число Шервуда
- T – абсолютная температура, К
- t – число переноса противоионов в растворе
- \bar{t} – число переноса противоионов в мембране
- $t_{\alpha, P}$ – коэффициент Стьюдента

V – объём раствора, дм^3

v – скорость течения раствора, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$

U – напряжение на мембране, В

W – влагосодержание мембраны, %

\bar{x} – среднее арифметическое значение

x_i – единичное измерение величины

Греческие символы

α – степень обессоливания, %

β_1'' – объемная доля равновесного раствора в межгелевых промежутках

β_2 – объемная доля воды (равновесного раствора), заполняющей дефекты мембраны, ее полости

β_1' – объемная доля воды, заполняющей гелевые участки

β_1'' – объемная доля воды, заполняющей межгелевые промежутки ионообменника

γ – объемная доля инертного наполнителя

ε – молярный коэффициент светопоглощения, $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Θ – контактный угол смачивания, °

λ – длина волны, нм

$\bar{\nu}$ – волновое число, см^{-1}

$\bar{\chi}$ – электропроводность гелевой фазы, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$

χ_m – удельная электропроводность мембраны, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$

Введение

Актуальность темы. Структурные, электрохимические и транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализе определяются не только свойствами, заложенными при синтезе (или модификации), условиями проведения процесса, но и составом жидких сред, в которых они функционируют [1-3]. В электромембранных системах, работающих с растворами органических амфолитов, в частности аминокислот, наблюдается ряд особенностей массопереноса, обусловленных возможностью их существования в форме катионов, анионов, биполярных ионов в зависимости от pH и представляющих несомненный интерес для электрохимии мембранных процессов. Некоторые общие закономерности транспорта аминокислот через ионообменные мембраны в многокомпонентных растворах описаны в литературе в работах О.В. Бобрешовой, В.И. Васильевой, В.И. Заболоцкого, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменской, В.А. Шапошника, G. Pourcelly и др., однако рассмотрены только отдельные представители данного класса веществ, не изучена особая роль бокового радикала аминокислоты в изменении характеристик мембран, отсутствует единый подход к описанию процесса электродиализа растворов, содержащих аминокислоту и неорганические соли, с учетом их взаимного влияния при массопереносе. Установление взаимосвязи электрохимических, транспортных и структурных характеристик ионообменных мембран, механизмов взаимного влияния компонентов при электродиализе в системе амфолит – сильный электролит является не только фундаментальной проблемой мембранной электрохимии, но и необходимо для разработки методик их эффективного разделения.

α -аминокислоты, содержащие амино- и карбоксильную группы у α -углеродного атома, – жизненно важные представители класса органических амфолитов, мономеры белков. Они имеют различные боковые группы, природа которых влияет на характеристики ионообменных мембран и состояние их поверхности, на параметры деминерализации растворов

аминокислот методом электродиализа. Актуальным представляется изучение явления «органического отравления (organic fouling)» ионообменных мембран в растворах ароматических аминокислот, которое приводит к снижению эффективности электромембранных процессов [4-6].

Исследования проводились при поддержке Минобрнауки России по Соглашению №14.577.21.0111 от 22 сентября 2014г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEF157714X0111.

Цель работы – установление закономерностей изменения электрохимических и структурных характеристик ионообменных мембран при электродиализе водных растворов минеральных солей и ароматических α -аминокислот с разными боковыми радикалами.

Задачи работы:

1. Получение вольт-амперных зависимостей ионообменных мембран и данных по изменению рН в камерах электродиализатора в растворе неорганического электролита и смешанном растворе аминокислота – неорганический электролит.
2. Выявление взаимного влияния аминокислоты и ионов минеральной соли при массопереносе компонентов через ионообменные мембраны в широком диапазоне значений плотности тока.
4. Анализ изменений электропроводности ионообменных мембран, сорбировавших аминокислоты, отличающиеся строением бокового радикала, а также мембран после их отравления ароматической аминокислотой.
5. Изучение изменений структурных характеристик анионообменных мембран и их поверхности при контакте с растворами, содержащими ароматические аминокислоты.
6. Определение параметров эффективности деминерализации раствора ароматической аминокислоты методами электродиализа и электродеионизации.

Научная новизна. Выявлены особенности массопереноса ароматических аминокислот с различным боковым радикалом (в сравнении с

алифатической аминокислоты) при электродиализе их смешанных растворов с минеральными солями, обусловленные не только типом и размером бокового радикала аминокислоты, но и его гидрофобностью. Оценено влияние фенилаланина, тирозина, триптофана и аланина на транспорт минеральных ионов через мембраны. Показано, что массоперенос аминокислоты из смешанных растворов, в свою очередь, зависит от природы минеральных ионов в системе.

Впервые установлены изменения вольт-амперных характеристик ряда гетерогенных и гомогенных ионообменных мембран в растворах минеральных солей и аминокислот с разным типом бокового радикала.

Обнаружены структурные изменения в объеме и на поверхности анионообменных мембран, контактировавших с растворами, содержащими ароматические аминокислоты. Показана обратимость процесса органического отравления мембран аминокислотами при использовании химической, а также электрохимической регенерации в интенсивном токовом режиме.

Предложены рациональные условия деминерализации водных растворов ароматических аминокислот методами электродиализа и электродеионизации.

Основное направление проведенных исследований – анализ явлений транспорта аминокислоты и минеральных солей при электродиализе, а также характеристик мембран в их смешанных растворах. Данная система выбрана как модельная для установления особенностей обессоливания растворов, получаемых при микробиологическом и химическом синтезе аминокислот. Извлечение аминокислоты из смесей с минеральными ионами – важная практическая задача, решение которой целесообразно с использованием электромембранных методов. При этом применение интенсивных токовых режимов перспективно для увеличения эффективности электродиализа, а в случае растворов амфолитов становится еще и способом регулирования их массопереноса через ионообменные мембраны. В работе сопоставляются

параметры деминерализации растворов ароматических аминокислот методами электродиализа и электродеионизации, изучено явление отравления анионообменных мембран этими аминокислотами, предложены возможные пути его снижения.

Результаты диссертации используются в лекционных курсах «Методы разделения и концентрирования», «Физико-химические основы мембранных процессов» для магистрантов, обучающихся по направлению 04.04.01 на кафедре аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Воронежского государственного университета».

Положения, выносимые на защиту:

1. Вольт-амперные и транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализе смешанного раствора ароматическая аминокислота – минеральная соль определяются не только природой, подвижностью и гидратацией минеральных ионов, но также строением и гидрофобностью бокового радикала аминокислоты.
2. Длительный контакт с растворами ароматических аминокислот вызывает характерные структурные изменения анионообменных мембран, приводящие к снижению их электропроводности.
3. Органическое отравление анионообменных мембран в процессе электродиализа растворов, содержащих ароматическую аминокислоту, является обратимым при использовании подходящей химической или электрохимической регенерации в интенсивном токовом режиме.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, включая 5 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК РФ, 1 статью в зарубежном журнале, входящем в базу Scopus, и 10 материалов и тезисов докладов международных и российских конференций. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2013-2016); «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных

границах» (Воронеж, 2012); «ИОНИТЫ» (Воронеж, 2011, 2014); «Мембраны» (Владимир, 2013), “Membrane and Electromembrane Processes” (Прага, Чешская республика, 2014), «Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии» (Белгород, 2014).

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе данные получены автором лично и при его непосредственном участии. Совместно с научным руководителем проведен анализ и обсуждение результатов, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, изложена на 162 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц, 56 рисунков и список, содержащий 166 наименований литературных источников.

Глава 1. ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТЫ

(Обзор литературы)

1.1 Электропроводность растворов аминокислот и ионообменных мембран в аминокислотных формах

Учет электропроводящих свойств компонентов в электромембранной системе определяет эффективность проведения процессов разделения, концентрирования, отделения аминокислот от различных примесей, в частности минеральных солей, позволяет интерпретировать закономерности, наблюдаемые при электродиализе. Величина электропроводности дает количественную оценку проводящих свойств проводников, являющихся объектами исследования в настоящей работе – растворов аминокислот, мембран в аминокислотных формах.

В растворе электролита, представляющем собой проводник второго рода, переносчиками электрического тока выступают гидратированные ионы диссоциированного электролита. Электропроводность раствора органического амфолита – аминокислоты зависит от природы растворителя, концентрации раствора, его температуры, рН раствора, которым определяется ионный состав, природы бокового радикала аминокислоты (АК).

Зависимость удельной электропроводности растворов аминокислот от концентрации носит линейный характер до достижения некоторой критической концентрации раствора. При дальнейшем увеличении концентрации происходит значительный рост вязкости, и электропроводность уменьшается.

Для выявления причин особенностей проводящих свойств растворов амфолитов исследованы механизмы переноса электрического тока в растворах различных типов АК – кислых, нейтральных и основных [7, 8]. В растворах кислых АК перенос электрического тока, в основном, реализуется за счет ионов гидроксония по прототропному механизму и анионами АК. В

растворах нейтральных АК доля электрического тока, переносимого ионами гидроксония, меньше, так как ионы АК активно переносят ток по прототропному и гидродинамическому механизму. В разбавленных растворах основной АК LysHCl проводимость осуществляется по гидродинамическому механизму. В переносе электричества в растворе АК при низких концентрациях участвуют ионы АК и ионы хлора. В концентрированных растворах реализуются вязкостный и прототропный механизм проводимости [9]. В переносе электрического тока могут участвовать протоны по эстафетному механизму [10].

pH растворов амфолитов определяет механизм переноса электрического тока. Уменьшение электропроводности щелочных растворов глицина с увеличением концентрации до 0.01M в работе [9] объясняется сокращением количества ионов гидроксила в растворе. При больших концентрациях раствора АК увеличение проводящих свойств раствора амфолита может быть связано с увеличением вклада переноса электрического тока по прототропному механизму, протекающего за счет процессов протонирования и депротонирования аминокислоты. Электропроводность растворов, содержащих АК и соляную кислоту рассмотрена в работе [11]. Перенос электрического тока в кислых растворах осуществляется преимущественно за счет ионов гидроксония и хлорид-анионов. Проводимость в индивидуальных растворах АК осуществляется по гидродинамическому и прототропному механизму [12].

Зависимость электропроводности разбавленных растворов соли АК от концентрации компонентов выявляет линейный рост электропроводящих свойств растворов с увеличением концентрации. При достижении критической величины концентрации раствора достигается максимальное значение электропроводности. В концентрированных растворах соли АК наблюдается снижение удельной электропроводности раствора, так как увеличивается вязкость раствора, появляются стерические затруднения.

Температурный фактор влияет на электропроводность растворов АК. С увеличением температуры раствора органического амфолита максимум на зависимости электропроводности раствора от концентрации наблюдается при больших концентрациях. Авторы работы [10] объясняют наблюдаемые изменения разупорядочением воды, приводящим к движению ионов трансляционно, а также снижением вязкости раствора при увеличении его температуры. Так, для растворов LysHCl существует линейный рост электропроводности раствора до концентраций 0.5-1М, затем происходит снижение интенсивности роста электропроводности.

Замедление увеличения проводимости, наблюдаемое при концентрации раствора $C = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и температуре $T = 20^\circ\text{C}$, смещается в сторону больших значений концентрации $C = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при росте температуры до 70°C . Дальнейшее увеличение концентрации приводит к достижению максимума электропроводности, так как из-за роста межмолекулярных взаимодействий и образования ассоциатов значения вязкости раствора достигают больших величин [10]. Наличие ассоциатов АК в концентрированных растворах доказывается косвенным образом по данным метода ИК-спектроскопии [13]. Образование ассоциатов представителя ароматических АК – фенилаланина в растворе подтверждается авторами [14] методом динамического рассеяния света и вискозиметрии.

Авторы [15], исследовавшие электропроводность растворов натриевой и калиевой соли аминокислоты, выявили большее сопротивление и вязкость раствора, содержащего АК и ионы натрия, чем раствора калиевой соли АК. Это связано с различиями в размерах ионных радиусов катионов натрия и калия. Для растворов солей АК сохраняется характер зависимости электропроводности раствора от температуры. С ростом температуры наблюдается увеличение электропроводности раствора и снижение его вязкости ввиду увеличения подвижности ионов в растворе при больших температурах.

Ионообменные мембраны, как и растворы электролитов, обладают ионной проводимостью и являются проводниками второго рода. Однако перенос электрического тока в растворе электролита осуществляется за счет катионов и анионов. В ионообменной мембране основными переносчиками тока выступают соответствующие противоионы.

Электропроводность является одной из важнейших электрохимических характеристик ионообменных мембран. Электропроводящие свойства мембраны определяют ее эффективное и долгосрочное применение в электромембранных модулях. Однако в настоящее время нет единой теории, дающей полные и не противоречивые представления о проводящих свойствах ионообменных мембран.

Электропроводность ионообменной мембраны зависит от равновесной концентрации раствора. Согласно микрогетерогенной модели [16], мембрана включает межгелевые участки и гелевую фазу. Характеристики внешнего раствора сходны с раствором, заполняющим межгелевое пространство мембраны. Низкая удельная электропроводность внутреннего раствора, заполняющего межгелевые участки, является причиной низкой электропроводности мембраны [17]. Электропроводность мембраны в точке изоэлектропроводности равна электропроводности гелевой составляющей ионообменной мембраны и не зависит от структуры мембраны [18].

Объемная доля гелевой фазы и межгелевых промежутков мембраны, а также электропроводность гелевой фазы в диапазоне концентраций (С): $0.1 C_{\text{изо}} < C < 10 C_{\text{изо}}$ определяется соотношением:

$$\chi_m = \bar{\chi}^{f_1} \cdot \chi^{f_2} \quad (1.1)$$

где $C_{\text{изо}}$ – концентрация, при которой наблюдается пересечение концентрационных зависимостей электропроводности мембраны и равновесного раствора, f_1 – объемная доля гелевой фазы, f_2 – объемная доля межгелевых промежутков, $\bar{\chi}$ – электропроводность гелевой фазы, χ –

электропроводность межгелевого электронейтрального раствора, χ_m – электропроводность мембраны.

Структура гетерогенной ионообменной мембраны в набухшем состоянии формируется из инертного наполнителя, сухого ионообменника, гидратной воды, заполняющей межгелевые промежутки, воды набухания ионообменника в мембране и свободной воды, заполняющей дефекты, микротрещины мембраны. При таком подходе описания ионообменной мембраны ее электропроводность (χ_m) может быть выражена уравнением:

$$\chi_m = ((s + \beta_1' + \gamma)\chi_1^\alpha + (\beta_1'' + \beta_2)\chi_2^\alpha)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (1.2)$$

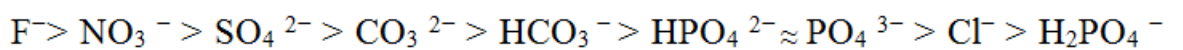
где s – объемная доля сухого ионообменника; γ – объемная доля инертного наполнителя; β_1'' – объемная доля равновесного раствора в межгелевых промежутках; β_2 – объемная доля воды (равновесного раствора), заполняющей дефекты мембраны, ее полости; α – параметр, за счет которого происходит учет взаимного расположения фаз относительно направления тока; β_1' – объемная доля воды, заполняющей гелевые участки; χ_1 и χ_2 – электропроводности фаз мембраны с учетом параметра α [19].

Согласно таким представлениям возможно определение доли каждой составляющей ионообменной мембраны [20].

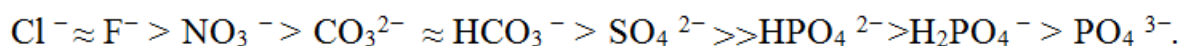
При использовании микрогетерогенной модели установлена корреляция между удельной электропроводностью анионообменных мембран и структурой – степенью сшивки, а также однородностью поверхности мембран, их емкостью, влагосодержанием [21]. Электропроводность мембраны, коэффициенты диффузии противоионов, их подвижности в мембране увеличиваются с ростом доли гелевой фазы мембраны, влагосодержания. С увеличением доли ионогенных групп в мембране увеличиваются ее массообменные характеристики. Высокие значения степени сшивки и малого влагосодержания анионообменных мембран соответствуют малым значениям электропроводности.

Сравнительный анализ электропроводности высокоосновных анионообменных мембран, чисел переноса противоионов минеральных солей в мембранах различной структуры не дает однозначной картины по корреляции подвижностей анионов в фазе мембраны [21, 22].

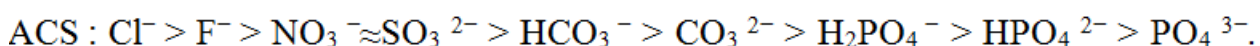
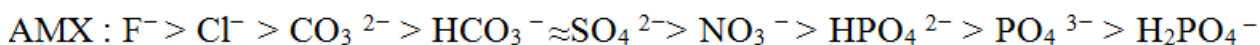
Так, электропроводность макропористой мембраны AFN с высоким содержанием ионогенных групп уменьшается в ряду:



Электропроводящие свойства мембраны АСМ с высокой степенью сшивки и малым влагосодержанием изменяются иным образом:



Для мембран AMX и ACS также получены неодинаковые ряды изменения значений электропроводности в различных ионных формах.



Однако выявлено, что электропроводность ионообменных мембран в форме однозарядных ионов минеральной соли обычно больше электропроводности мембраны, противоионами которой являются многозарядные ионы.

Удельная электропроводность катионообменных мембран, противоионами которых являются катионы сильного электролита с различным зарядом, в зависимости от частоты переменного тока исследована в работе [23]. С увеличением заряда противоионов мембраны наблюдается снижение ее проводящих свойств.

Исследования электропроводности ионообменных мембран в форме АК, описанные в литературе, указывают на ряд отличительных особенностей в сравнении с проводящими свойствами мембран в форме минеральных ионов.

После контакта с растворами АК наблюдается изменение физико-химических и структурных характеристик мембраны. Так, увеличение

гидрофобных свойств поверхности мембраны, контактировавшей с раствором ароматической АК фенилаланина, сопровождается снижением влагосодержания и приводит к уплотнению мембраны и сокращению порового пространства за счет ассоциации АК как в фазе мембраны, так и в растворе межгелевого пространства мембраны. Ассоциация АК в фазе мембраны подтверждается методом ИК-спектроскопии [24]. Такие изменения в фазе мембраны отражаются на ее проводящих свойствах. Удельная электропроводность мембраны в форме АК с увеличением концентрации раствора уменьшается, достигая постоянного значения. Это обусловлено увеличением вязкости раствора, снижением подвижности ионов. Увеличение удельной электропроводности ионообменной мембраны с разбавлением раствора, содержащего органический амфолит – АК, например, лизин, авторами работы [17] объясняется образованием двухзарядных ионов амфолита в фазе мембраны, когда во внешнем растворе амфолит представлен как однозарядный ион. Увеличение доли двухзарядных ионов в мембране обусловлено изменением рН раствора порового пространства из-за эффекта Доннана. При разбавлении внешнего раствора различие между рН внешнего и внутреннего раствора увеличивается [22, 25].

Для гомогенных ионообменных мембран вклад электропроводности раствора межгелевых участков не велик за счет их малого количества. Поэтому при уменьшении концентрации раствора амфолита проводимость мембраны увеличивается. Для гетерогенных мембран, в структуре которых доля межгелевого пространства существенно больше, удельная электропроводность с разбавлением внешнего раствора уменьшается [25, 26].

В работе [27] исследованы концентрационные зависимости электропроводности гомогенных катионообменных и анионообменных мембран. С увеличением концентрации растворов амфолитов, такого как дигидрофосфат натрия, происходит уменьшение электропроводности мембран. Это объясняется реакциями гидролиза, протекающими в поровом растворе в фазе мембраны.

Для разбавленных растворов влияние структурного фактора мембраны не оказывает значимого влияния на величину проводимости, и для всех случаев электропроводность мембраны в растворе АК с разбавлением раствора увеличивается.

Зависимость удельной электропроводности ионообменной мембраны в растворах сильных электролитов существенно отличается. С ростом концентрации электропроводность ионообменной мембраны увеличивается. Для разбавленных растворов эта зависимость линейная в логарифмических координатах. При высоких концентрациях равновесного раствора наблюдается максимум и снижение электропроводности ионообменной мембраны. Это обусловлено увеличением межйонного взаимодействия, уменьшением влагосодержания в гелевых участках мембраны. В результате подвижность ионов уменьшается [28].

Нахождение АК – представителей класса органических амфолитов в растворах в различных ионных формах – монополярных ионов, биполярных ионов, доля которых варьируется в зависимости от рН растворов, осложняет изучение механизма переноса электрического тока в таких системах. Исследование удельной электропроводности мембран позволяет судить о механизмах транспорта в электромембранных системах. Различия в величинах удельной электропроводности мембран в формах различных АК определяются взаимодействием АК с противоионами мембраны, степенью замещенности противоионов мембраны АК [29, 30], обменной емкостью мембраны и коррелируют с подвижностью этих АК. Электропроводность ионообменной мембраны в аминокислотной форме может определяться подвижностью этого органического амфолита в случае реакций взаимодействия биполярных ионов АК с противоионами мембраны с образованием катионов и анионов АК. Электропроводность мембраны при необменном поглощении мембраной АК определяется свойствами противоионов мембраны и не зависит от природы АК. При неполном

замещении противоионов мембраны на ионы АК вклад в величину электропроводности АК будет частично зависеть от ее природы [29, 31].

В работе [31] установлено, что электропроводность анионообменных мембран в растворах АК оснований меньше электропроводности мембраны в растворах АК хлоргидратов. Для катионообменных мембран наблюдается противоположная закономерность. Большие величины электропроводностей анионообменных мембран в растворах АК гидрохлоридов обусловлены участием анионов хлора в переносе тока.

Перенос электрического тока через анионообменную мембрану МА-41И независимо от типа АК осуществляется ее анионами [30].

Значимые отличия удельной электропроводности мембраны в аминокислотной форме от проводимости мембраны в растворах сильных электролитов авторы работы [32] объясняют смещением ионного равновесия во внешнем растворе, содержащем амфолит, увеличением отвода Доннановским исключением ионов гидроксидов из катионообменной мембраны и ионов гидроксония из анионообменной мембраны как ко-ионов и увеличением доли OH^- ионов в анионообменной мембране и H_3O^+ ионов в катионообменной мембране. В результате наблюдается существенное изменение рН раствора в фазе мембраны. Проводимость мембраны возрастает, когда один двухзарядный противоион органического амфолита заменяется двумя однозарядными.

АК, относящиеся к классу «кислых», не переносят электрический ток через катионообменные мембраны. Электропроводность катионообменных мембран в растворах «нейтральных» АК осуществляется по смешанному механизму за счет ионов гидроксония и амфолита. Электропроводность ионообменной мембраны в аминокислотных формах зависит от взаимодействия АК – ион гидроксония в ионообменной мембране, что определяет долю ионов АК, участвующую в переносе тока. Согласно исследованиям [30] удельная электропроводность анионообменной мембраны МА-41 И практически не зависит от ее ионной формы. Это

объясняется нахождением АК в анионной форме за счет взаимодействия с гидроксильными ионами в мембране. Данный факт представляется спорным. Удельная электропроводность мембраны по данным большинства работ в этой области зависит от природы противоионов, имеющих различную подвижность.

В работе А. И. Рязанова и соавторов [31] удельная электропроводность анионообменной мембраны МА-40 в растворе глутаминовой кислоты больше электропроводности мембраны в форме глицина в диапазоне концентраций 0.025М – 0.15М.

Степень сшивки, влагосодержание, доля ионопроводящей фазы, температура – факторы, оказывающие влияние на значения электропроводности мембраны. С увеличением обменной емкости мембраны увеличивается ее удельная электрическая проводимость.

Подвижность ионов в растворе больше, чем в фазе мембраны. Это влечет за собой снижение величин электропроводности мембраны по сравнению с раствором при одинаковых значениях концентрации амфолита. Увеличение объема противоионов приводит к снижению подвижности противоионов в фазе мембраны. [17]. Причем, уменьшение электропроводности мембраны за счет вклада размерного фактора проявляется в большей степени для мембран, содержащих вторичные и третичные аминогруппы, по сравнению с мембранами с четвертичными группами. Это обусловлено протеканием реакции обмена противоионов вторичных и третичных аминогрупп с амфолитами.

Исследование удельной электропроводности ионообменных мембран в различных аминокислотных формах с добавлением минеральной соли, кислоты (в системе с катионообменной мембраной) или щелочи (в системе с анионообменной мембраной) в разных количествах [29, 33] позволило выявить ряд особенностей. Величина электропроводности мембраны прямо пропорциональна концентрации минеральной добавки в растворе. С увеличением содержания АК в смешанном растворе снижается значение

удельной электропроводности мембраны. Рассчитаны коэффициенты диффузии ионов в фазе мембраны, их подвижности. Подвижность ионов АК в фазе мембраны меньше, чем минеральной соли. Перенос электрического тока в ионообменной мембране в смешанной форме осуществляется ионами минеральной соли в большей степени, чем ионами АК [29, 33].

Авторами работы [32] описаны основные различия между электропроводящими свойствами мембран, противоионами которых являются ионы сильного электролита и амфолита, а также их причины. Электропроводность мембраны в форме АК много ниже проводящих свойств мембраны в случае, когда в качестве противоионов выступают ионы сильного электролита. Подвижность АК значительно ниже подвижности ионов сильного электролита. Кроме того, гидратная оболочка АК больше, чем у сильного электролита. В результате эти факторы приводят к снижению проводимости мембраны в аминокислотной форме. Способность АК к структурному упорядочению воды приводит к тому, что в фазе мембраны в аминокислотной форме сокращается количество несвязанной воды и увеличивается осмотическое давление во внутреннем растворе мембраны по сравнению мембраной, противоионами которой выступают ионы сильного электролита.

Более высокая набухаемость мембраны в аминокислотной форме в разбавленных растворах, чем в концентрированных связана с большим различием в осмотическом давлении внутреннего раствора мембраны и внешнего раствора. В разбавленных растворах при концентрациях меньше точки изоэлектропроводности электрическая проводимость мембраны определяется электропроводностью гелевой фазы.

Согласно исследованиям [34-36] в разбавленных растворах АК до 0.01М удельная электропроводность мембраны уменьшается с увеличением концентрации равновесного раствора из-за уменьшения вклада в электропроводящие свойства мембраны ионов гидроксила/гидроксония, перезаряжающих биполярные ионы АК в анионы или катионы

соответственно. При высоких концентрациях раствора, когда они больше концентрации в точке изоэлектропроводности, проводимость мембраны зависит от раствора межгелевого пространства. [32, 37].

Таким образом, природа АК оказывает значимое влияние на электропроводящие свойства их растворов, а также ионообменных мембран в аминокислотных формах. Исследование особенностей электропроводящих свойств в исследуемых системах позволит прогнозировать характеристики электромембранной деминерализации растворов АК.

1.2 Массоперенос аминокислот и других амфолитов через ионообменные мембраны при электродиализе

Амфолиты – соединения, в структуре которых присутствуют основные и кислотные группы. В растворах амфолитов протекают реакции протонирования и депротонирования с образованием биполярных ионов, катионов и анионов. Их соотношение зависит от значения рН.

АК являются типичными представителями класса органических амфотерных соединений. В некотором диапазоне значений рН раствора доля биполярных ионов АК достигает максимального значения, а содержание катионов и анионов минимально. Значения рН, при которых доля цвиттерионных форм максимальна, называют изоэлектрической точкой (рI). Растворы АК проявляют буферные свойства.

Транспорт амфолитов через катионообменные и анионообменные мембраны в электромембранной системе определяется в большей степени значениями рН секций обессоливания, но также и значениями показателя кислотности среды секций концентрирования. Благодаря селективным свойствам ионообменной мембраны, проницаемой для ионов определенного знака заряда, величина рН растворов секций деионизации электродиализного аппарата позволяет контролировать направление массопереноса амфолита для проведения определенного процесса разделения. Так, из кислых растворов амфотерных электролитов транспорт катионов алюминия и цинка

осуществляется через проницаемые для катионов катионообменные мембраны. Образующиеся цинкат и алюминат при сильно щелочных значениях pH растворов переносятся в направлении к аноду через анионообменную мембрану [38, 39]. Изменение pH растворов секций концентрирования также позволяет изменять направление потока компонентов, которые обладают способностью изменять знак заряда. Это происходит за счет образования анионов цинката и алюмината в фазе катионообменной мембраны при щелочных значениях pH растворов секции концентрирования со стороны катионообменной мембраны. Образующиеся анионы в фазе мембраны переносятся в противоположном направлении к аноду.

Для регулирования потоков массы за счет контроля pH растворов при электродиализе (ЭД) авторы исследования [40] разработали «сегментированную» биполярную мембрану. В структуре 70% поверхности мембраны представляет собой участки монополярной мембраны, через которую осуществляется ионный транспорт. Остальная часть мембраны выполняет функции биполярной мембраны, генерирующей ионы гидроксила и гидроксония при разложении воды. Исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) такой мембраны выявляет особенности механизма транспорта АК в электромембранной системе. Начальный рост плотности тока с увеличением напряжения обусловлен ионным транспортом через монополярные участки мембраны. После достижения i_{lim} перенос электрического тока осуществляется по смешанному механизму как через монополярные участки, так и ионами среды, генерируемыми биполярной частью мембраны. Применение такой мембраны продемонстрировало более высокие показатели эффективности процесса отделения моноэтаноламина от АК после их ферментативного синтеза. В запредельных условиях ЭД рост плотности тока при увеличении напряжения связан с интенсивной генерацией продуктов диссоциации воды.

Наличие в структуре органических амфолитов основной и кислотной групп приводит к ряду особенностей, отличающих транспорт этих соединений через монополярные мембраны в электрическом поле по сравнению с массопереносом сильных электролитов. Зависимость транспорта органических амфолитов под действием градиента электрического потенциала носит нелинейный характер, обусловленный протеканием нескольких эффектов. Барьерный (циркуляционный) эффект [41, 42] и эффект облегченной миграции [43] определяют основные особенности массопереноса органических амфолитов.

Увеличение приложенного градиента электрического потенциала сопровождается линейным ростом потоков органического амфолита с увеличением малых значений плотности тока. Однако при достижении i_{lim} , когда концентрация ионов, участвующих в переносе электрического тока, становится критически мала, наблюдается увеличение сопротивления у поверхности мембраны. «Ответной» реакцией системы выступает протекание реакции диссоциации воды на границе мембрана – раствор, приводящей к генерации ионов гидроксила и гидроксония, участвующих в переносе электрического тока. В результате разложения воды в секциях деионизации происходит накопление ионов гидроксила на межфазной границе катионообменной мембраны (не проницаемая для отрицательно заряженных ионов) – раствор и ионов гидроксония на границе у анионообменной мембраны, селективной к отрицательно заряженным ионам. Изменение pH в поверхностном слое мембран служит барьером для транспорта соответствующих ионов амфолита через катионо- и анионообменные мембраны, снижающим величины потоков АК. Такое явление было обнаружено впервые в работе [41] на примере органического амфолита маннита. Оно использовано для осуществления эффективной деминерализации растворов группы нейтральных АК авторами [44].

Подтверждение наличия барьерного эффекта при массопереносе АК из индивидуальных растворов представлено в работе [45]. С использованием

интерферометра Маха–Цендера при превышении i_{lim} обнаружено локальное увеличение концентрации АК у поверхности мембраны со стороны камеры обессоливания. За счет образующихся ионов H_3O^+ и OH^- при диссоциации воды в области действия барьерного эффекта осуществляется перенос электрического тока. При превышении i_{lim} наблюдается совместное действие двух барьерных эффектов на каждой из ионообменных мембран секции деионизации. Реакции протонирования и депротонирования органического амфолита сопровождаются циркуляционным эффектом (суммарное действие двух барьерных эффектов на катионо- и анионообменной мембране) [42].

В интенсивных токовых режимах действие барьерного эффекта нивелируется сменяющим его эффектом облегченной миграции. В запредельных условиях ЭД наличие электроконвекции, гравитационной конвекции, экзоэффектов, эффекта экзальтации определяет величины потоков компонентов через ионообменные мембраны. Сопряженный транспорт АК и ионов, образующихся при диссоциации воды, с формированием из биполярных ионов АК катионов и анионов амфолита носит название облегченной миграции [43], которая характерна для электромембранной системы с растворами амфолитов.

Особенности ЭД растворов АК с применением чередующихся монополярных и биполярных мембран позволяет осуществлять отделение органических амфолитов от неэлектролитов, которыми они загрязняются в процессе микробиологического синтеза. Наличие в системе биполярных мембран, являющимися генераторами ионов гидроксония и гидроксила, миграция которых осуществляется в противоположных направлениях, позволяет интенсифицировать массоперенос АК. Биполярные ионы АК перезаряжаются в катионы и анионы, участвующие в переносе тока, так как уже при малых плотностях тока на биполярной мембране наблюдается превышение i_{lim} [46].

Особенности ЭД органических амфолитов – АК могут быть использованы для разделения их смесей [47]. Создание значений pH раствора

секции обессоливания, равного изоэлектрической точке каждой из АК, позволяют осуществить разделение их смесей, когда значения изоэлектрических точек аминокислот различаются. Методом ЭД с ионообменными мембранами осуществлено разделение кислой, нейтральной и основной АК [48]. Потоки кислых и основных АК через ионообменные мембраны при ЭД также рассмотрены в работе [49]. Однако авторы делают лишь очевидные выводы о том, что анионы кислых АК переносятся по направлению к аноду в электрическом поле через анионообменные мембраны, а катионы основных АК переносятся через катионообменные мембраны по направлению к катоду.

Методом ЭД осуществлено разделение более сложных смесей аминокислот – отделение двух кислых аминокислот, двух основных и нейтральной при рН раствора секции деионизации, близком к изоэлектрической точке нейтральной АК [50].

При исследовании транспорта АК [51, 52] описаны механизмы их массопереноса. За счет образования ионов гидроксила и гидроксония при плотностях тока выше i_{lim} на гетерогенной межфазной границе мембрана – раствор протекает химическая реакция между ионами гидроксония/гидроксила с биполярными ионами АК, находящимися в фазе мембраны после сорбции. В результате концентрация катионов/анионов АК в фазе мембраны больше их содержания во внешнем растворе. Транспорт АК согласно исследованиям электропроводности мембран и чисел переноса в ионообменных мембранах может осуществляться по нескольким механизмам, когда мембрана изначально находится в водородной / гидроксильной форме:

1. Перевод всех биполярных ионов АК, поглощенных мембраной, противоположными мембраной в катионы или анионы. В результате в фазе ионообменной мембраны содержатся катионы или анионы АК.

2. Перевод части биполярных ионов АК, поглощенных ионообменной мембраной, в катионы или анионы. В этом случае ионообменная мембрана

находится в смешанной форме. Часть противоионов в мембране представлена ионами АК, часть ионами гидроксония или гидроксила для катионообменной и анионообменной мембраны соответственно.

3. Мембрана остается в гидроксильной/водородной форме.

На механизм переноса АК оказывает влияние концентрация, природа АК, pH растворов.

Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран, таких как ВАХ, а также электропроводности ионообменных мембран в растворах монохлоргидрата лизина [26] выявляет особенности механизмов транспорта основной АК через ионообменные мембраны.

Малые значения величины i_{lim} , сокращение длины участка «плато» ВАХ и уменьшение сопротивления мембраны в интенсивных токовых режимах выступают основными отличиями в электрохимических характеристиках мембраны в растворах амфолитов по сравнению с характеристиками мембран в растворах сильных электролитов. Это свидетельствует о большем вкладе сопряженных эффектов и более интенсивном развитии концентрационной поляризации в предельных условиях ЭД растворов, содержащих АК.

При ЭД растворов солей многоосновных кислот значения показателя кислотности среды порового раствора в фазе мембраны существенно отличается от pH внешнего раствора. Это приводит к формированию в фазе мембраны многозарядных ионов соли. В результате происходит изменение проводимости ионообменной мембраны [53].

Заниженные значения предельного тока в системах, содержащих слабые органические электролиты, являются следствием раннего достижения дефицита переносчиков электрического тока в диффузионном слое ввиду адсорбции органических соединений мембраной. У мембраны формируется биполярная граница, что приводит к ускорению диссоциации воды. Заниженные значения предельного тока наблюдаются при ЭД растворов солей слабых кислот и оснований, когда противоионы способны

образовывать слабодиссоциированные соединения с гидроксильными ионами для катионообменных мембран и ионами гидроксония для анионообменных мембран [54]. Подобные эффекты протекают и в растворах амфолитов.

В растворах солей, подверженных гидролизу, могут содержаться одно-, двух- и трехзарядные ионы (например, гидрофосфат, дигидрофосфат или фосфат ионы). Анионы кислых солей являются амфолитами. В исследованиях Н.Д. Письменской с соавторами впервые обнаружено явление наличия нескольких предельных токов в таких растворах, определяемых из ВАХ анионообменных мембран [22] и предложена математическая модель [55] для описания особенностей транспорта амфолитов через ионообменные мембраны при ЭД. Аномальные ВАХ наблюдались для анионообменных мембран с высокой селективностью к однозарядным ионам. Удалению ионов OH^- , обладающих высокой подвижностью, из фазы анионообменной мембраны при малых величинах градиента электрического потенциала соответствует первый перегиб на ВАХ. В результате рН обедненного слоя раствора у поверхности мембраны много меньше, чем рН объема раствора. рН раствора, прилегающего к мембране со стороны секции концентрирования, увеличивается. Наблюдается первое «плато» на ВАХ. Последующее изменение рН обедненного раствора у мембраны формирует многозарядные ионы. После этого электрический ток переносится многозарядными ионами, в форме которых мембранное сопротивление больше. Кроме того, наблюдается существенное различие в величинах электропроводности ионообменной мембраны в различных ионных формах. Достаточной скоростью реакции последовательного взаимного превращения однозарядных ионов в двух- и трехзарядные ионы обеспечивается наличие нескольких перегибов на ВАХ ионообменной мембраны. В запредельных условиях ЭД наблюдается еще более интенсивная реакция разложения воды, обеспечивающая последнее уменьшение сопротивления мембраны с ростом градиента электрического потенциала. Это происходит из-за малой концентрации всех типов ионов соли. Степень поперечной сшивки,

влажностное содержание, пористость ионообменных мембран, а также селективность оказывают влияние на наличие явления нескольких предельных токов в электромембранной системе, содержащей ионы амфолита.

При исследовании ВАХ анионообменных [56] и катионообменных мембран [57], выявлено, что с увеличением гидрофобности поверхности ионообменной мембраны после контакта с раствором АК [56] и модифицирования поверхности пленкой с гидрофобными свойствами [57] наблюдается развитие электроконвекции в интенсивных токовых режимах, приводящее к увеличению интенсивности массопереноса через ионообменные мембраны.

ЭД растворов ароматических АК может сопровождаться таким нежелательным явлением как отравление [5], проявляющимся в изменении электрохимических и транспортных характеристик мембран. Отравление анионообменных мембран АК приводит к ухудшению электропроводящих свойств, увеличению контактного угла смачивания. В процессе ЭД возможна регенерация мембран “in situ”, так как АК в интенсивном токовом режиме “вымывается” из фазы мембраны при сопряженном транспорте с ионами гидроксила/ гидроксония.

Катионообменные мембраны также могут быть подвержены отравлению такой АК как аргинин. При разделении сложных модельных смесей АК на фракции, состоящие из кислых (глутаминовой и аспарагиновой), основных (лизина и аргинина) и нейтральных АК (аланина) [50], выявлен факт отравления сульфокатионообменных мембран. Это объясняется снижением степени набухания мембран, контактировавших с растворами, содержащими аргинин, за счет увеличения гидрофобных свойств. Отравление катионообменных мембран приводит к ухудшению их транспортных характеристик. При применении ионообменных мембран с высокой степенью набухания снижение влажностного содержания в таких мембранах при контакте с растворами, содержащими аргинин, незначительно.

Изменение ВАХ анионообменных мембран Ralex АМН-РЕS наблюдается после их длительного выдерживания в растворе амфолита, такого как дигидрофосфат натрия, так как происходит изменение некоторых структурных свойств мембран. Однако это изменение существенно не отражается на значениях удельной проводимости мембраны, эффективных чисел переноса противоионов и коионов. Увеличение размеров пор матрицы анионообменного материала, контактировавшего с раствором дигидрофосфата натрия, приводит к увеличению диффузионной проницаемости мембраны, ее толщины и объемной доли межгелевой фазы. Достижение предельного состояния при больших значениях тока и сокращение длины участка плато ВАХ связано, по мнению авторов, с ростом доли проводящей фазы поверхности мембраны, выдержанной в течение длительного времени с раствором дигидрофосфата натрия, и увеличением геометрической неоднородности поверхности мембраны. Наблюдаемые эффекты объясняются увеличением гидрофильных свойств мембраны, ростом ее набухаемости в растворе сильно гидратированных анионов дигидрофосфата [58].

Выяснение особенностей транспорта амфолитов в электромембранной системе, обусловленных целым рядом факторов, необходимо для формирования оптимальных условий применения метода ЭД для разделения смесей амфолитов, их концентрирования и отделения от сильных электролитов, а также неэлектролитов.

1.3 Особенности электромембранных процессов в интенсивных токовых режимах

С развитием и исследованием электромембранных методов разделения, концентрирования и выделения веществ представления о применении допредельного токового режима как оптимального изменились. В настоящее время интенсивные токовые режимы считаются перспективными для деионизации растворов [59, 60].

Транспорт в электромембранной системе i компонента определяется диффузионным (diff), миграционным (migr) и конвективным (conv) потоком и описывается уравнением Нернста – Планка:

$$J(i) = J(i)_{\text{diff}} + J(i)_{\text{migr}} + J(i)_{\text{conv}} = -D(i) \frac{dC(i)}{dx} - \frac{FD(i)C(i)}{RT} \frac{d\Psi}{dx} + C(i)v, \quad (1.3)$$

где $J(i)$ – потоки иона вдоль координаты x , x – координата в пограничном диффузионном слое, перпендикулярная поверхности мембраны, $C(i)$ – концентрация i иона на расстоянии x , Ψ – потенциал на расстоянии x , F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, v – скорость течения раствора.

Вследствие градиента концентрации переносчиков электрического тока (в простейшем случае сильного электролита), возникающего при приложении внешнего электрического поля и служащего причиной смещения потенциала на межфазной границе мембрана – раствор от равновесного значения, осуществляется массоперенос в электромембранной системе. Наличие градиента концентрации приводит к достижению i_{lim} , когда концентрация переносчиков электрического тока в диффузионном пограничном слое мала и не превышает 10^{-5} М [61]. Лимитирующей стадией при массопереносе служит диффузия ионов из объема раствора к поверхности мембраны. Скорость переноса ионов через мембрану значительно больше. Скорость диссоциации воды на межфазной границе раствор – мембрана зависит от степени дисперсности ионообменников, входящих в состав этой мембраны. Доля непроводящих участков на поверхности и величина эффективного радиуса проводящих участков ионообменной мембраны также оказывает влияние на величину предельного диффузионного тока [62]. При сравнении теоретически рассчитанной величины предельного тока по теории Левича с экспериментальными данными выявлено, что предельный ток ниже теоретически рассчитанного за счет наличия доли непроводящих участков на поверхности мембраны. Увеличение размера частиц ионообменника на поверхности мембраны влечет

снижение предельного тока, так как протекает слабее реакция гидролиза ионогенных групп высокоосновной анионообменной мембраны [63].

При превышении предельного диффузионного тока транспорт ионов через ионообменную мембрану обусловлен действием связанных между собой эффектов из-за концентрационной поляризации, таких как: участие ионов гидроксила и гидроксония в переносе электрического тока, образующихся при протекании необратимой диссоциации воды на межфазной границе мембрана – раствор [64, 65]; явление экзальтации предельного тока [66,18,19]. Кроме того, при высоких напряженностях электрического поля происходит некоторое разрушение диффузионного пограничного слоя. Уменьшение толщины диффузионного слоя вызвано сопряженной конвекцией: гравитационной конвекцией, которая возникает в результате появления градиента плотности раствора, и электроконвекцией, возникающей по механизму электроосмоса 2 рода.

Причиной возникновения эффекта экзальтации предельного тока является генерация ионов OH^- и H_3O^+ , протекающая при диссоциации воды. В результате интенсифицируется транспорт противоионов в мембране. Вклад эффекта экзальтации считается незначительным.

Существенное влияние оказывают эффекты сопряженной конвекции. Они способствуют активизации перемешивания раствора в обедненном растворе в диффузионном пограничном слое за счет локальных электроконвективных вихрей. Возникновение парных вихрей на обедненной диффузионной границе мембрана – раствор происходит из-за взаимодействия электрического поля с пространственным зарядом. Появление дополнительного давления вызывает частичное разрушение диффузионного слоя. Неравномерное распределение диффузионного слоя по поверхности мембраны, флуктуации скорости течения и концентрации жидкости также являются причинами возникновения электроконвективных вихрей. [59]. Гравитационная конвекция как тип сопряженной конвекции возникает при неравномерном распределении плотности раствора при действии силы

тяжести. Наличие такого эффекта увеличивает транспорт ионов. Наблюдается уменьшение толщины диффузионного слоя [67, 68]. Снижение концентрации раствора у поверхности мембраны под действием электрического поля вызывает разогрев за счет экзоэффектов и уменьшением плотности заряда.

Влияние гравитационной конвекции зависит от положения мембраны в пространстве и по отношению к линии приложенного градиента электрического потенциала.

Развитие гравитационной конвекции при вертикальном положении ионообменных мембран состоит из нескольких этапов.

1. Обессоливаемые диффузионные слои раствора при подъеме вдоль поверхности мембраны, движущиеся со скоростью большей, чем скорость подачи раствора в канал, формируют парные электроконвективные вихри.

2. Протекает бифуркация вихрей, их движение в сторону к выходу канала электромембранной системы.

3. Устанавливается стационарный гидродинамический режим.

При горизонтальном расположении ионообменных мембран, когда обедненный переносчиками электрического тока диффузионный слой находится над мембраной, структура вихревых потоков отлична и достигается только квазистационарное состояние [69].

Чем сильнее влияние гравитационной конвекции, тем выше скорость подачи ионов электролита к поверхности мембраны и медленнее происходит обессоливание раствора у межфазной границы мембрана-раствор.

Перенос ионов в электромембранной системе по электроконвективному механизму наблюдается при воздействии электрического поля на пространственный заряд у мембранной поверхности [70,71]. Электроконвекция до предельных токовых режимов протекает по механизму электроосмоса первого рода, при интенсивных токовых режимах она формируется за счет электроосмоса второго рода – электроосмотического скольжения [72]. Существует зависимость доли вклада

переноса по механизму электроконвекции от концентрации переносчиков электрического тока в растворе. С увеличением концентрации ионов в растворе влияние электроконвекции при интенсивных токовых режимах будет уменьшаться [18]. Электроконвекция также зависит от приложенного градиента электрического потенциала, от плотности пространственного заряда, а также от природы и размера ионов – переносчиков электрического тока [74]. С ростом радиуса Стокса противоионов мембраны увеличивается доля переноса по электроконвективному механизму, так как растворитель интенсивнее участвует в конвективном движении [75, 59, 76].

Электроконвекция – эффект, не зависящий от положения мембраны в пространстве, но находится под влиянием гидрофильно-гидрофобного баланса [77, 78]

При увеличении гидрофобности поверхности мембраны скорость скольжения жидкости вдоль поверхности мембраны увеличивается. Химический состав и геометрический рельеф поверхности мембраны оказывают влияние на ее гидрофобность. Развитая поверхность, шероховатость поверхности способствует развитию электроконвекции [59,79]. С увеличением гидрофобности растет угол смачивания, и величина i_{lim} , что указывает на увеличение вклада электроконвекции при массопереносе в интенсивных токовых режимах [56, 80, 81]. При длительной эксплуатации ионообменных мембран происходит старение мембраны – электрохимическая деструкция, сопровождаемая появлением каверн на их поверхности. Это является причиной формирования двух электроконвективных вихрей. За счет вязкого трения образуются новые вихри. В результате наблюдается интенсификация электроконвективного перемешивания раствора [59].

В интенсивных токовых режимах в электромембранной системе происходит разогрев, а высокотемпературное воздействие на ионообменные мембраны по данным работы [82] приводит к увеличению влагосодержания,

уменьшению емкости мембраны, снижению селективности мембраны, снижению степени ее сшивки, увеличению шероховатости ее поверхности.

Генерация переносчиков тока при диссоциации воды, которая является эндотермической, вызывает снижение электроконвекции и эффекта экзальтации из-за замещения противоионов в мембране на ионы гидроксила в анионообменной и ионами гидроксония в катионообменной мембране по механизму электроосмоса второго рода. Характер зависимости скорости генерации ионов OH^- и H_3O^+ при диссоциации воды от приложенного градиента электрического потенциала – экспоненциальный. [61].

У катионообменных мембран сопряженная конвекция протекает интенсивнее, чем у анионообменных мембран. Это происходит из-за различной интенсивности реакции диссоциации воды, различных теплопроводностей, теплоемкостей ионообменных мембран, а также различной гидратации противоионов мембраны [61].

На интенсивность вклада в массоперенос по механизму электроконвекции при интенсивных токовых режимах оказывает влияние каталитическая активность ионогенных групп ионообменных мембран. [59, 70]. Из этого следует, что вероятно, реакция разложения воды протекает внутри мембраны. В противном случае интенсивность реакции диссоциации воды была бы одинакова для всех мембран [83].

Установлено, что в интенсивных токовых режимах при протекании реакции диссоциации воды происходит частичный гидролиз групп четвертичных аммониевых оснований по реакции Гофмана с образованием третичных и вторичных аминов [70].

Массоперенос ионов в диффузионном пограничном слое у поверхности мембраны ограничивается подвижностью противоионов, а также скоростью протекания диссоциации воды. Скорость реакции образования молекул воды больше, чем реакции диссоциации воды на межфазной границе сильнокислотной катионообменной мембраны, что приводит к большему

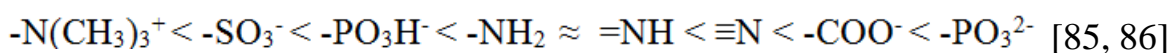
подавлению реакции разложения воды у ее поверхности по сравнению с высокоосновной анионообменной мембраной.

Чем больше степень ионизации ионообменных групп, тем сильнее подавляется реакция диссоциации воды [83]. Значения рК функциональных групп ионообменных мембран, приведенные в литературе, представлены в табл.1.1.

Таблица 1.1 Значения рК для ионообменных мембран с различными функциональными группами [85,86]

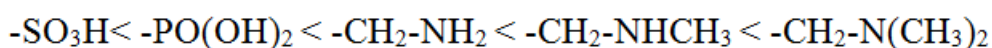
Ионообменная группа	рК
$-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	<1 [85]
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	9 [86]
$-\text{NH}_2$	7-9 [85]
$-\text{NH}-$	7-9 [85]
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	5-6 [86]
$-\text{COOH}$	4-6 [86]
$-\text{PO}_3\text{H}_2$	рК ₁ 2-3 рК ₂ 7-8 [85]
$-\text{SO}_3\text{H}$	<<1 [86]

Скорость реакции диссоциации воды на межфазной границе, катализируемой ионогенными группами, увеличивается в ряду:



Авторами работы [76, 87] также исследовался процесс диссоциации воды в электромембранной системе с ионообменными мембранами, функциональные группы которых отличны.

Ряд каталитической активности ионогенных групп мембран по отношению к реакции разложения воды, представленный в [76] имеет вид:



Различия в полученных результатах авторы работы [76] объясняют превращением четвертичных групп аммониевых оснований в третичные амины и метанол.

Сложный механизм массопереноса через ионообменные мембраны в запредельных условиях ЭД требует многостороннего исследования, которое позволит освоить новые сферы приложения мембранной электрохимии.

1.4 Электромембранное обессоливание растворов органических амфолитов

Разделение смесей АК и минеральных ионов – актуальная прикладная задача, возникающая в ходе микробиологического синтеза АК. Для успешной реализации такой задачи электромембранные методы представляются наиболее подходящими, принимая во внимание различие в механизме транспорта органических амфолитов и сильных электролитов через ионообменные мембраны. Особенности массопереноса АК, описанные в разделе 1.2, прежде всего, неспособность биполярных ионов к миграции в электрическом поле, обуславливают подход к методикам их деминерализации – создание условий для удерживания ионов амфолита в секциях деионизации и обеспечение максимального потока массы минеральной соли.

Электромиграция биполярных ионов невозможна, но нецелевой массоперенос АК через ионообменные мембраны может осуществляться за счет других механизмов их транспорта – диффузионного и электроосмотического, а также из-за наличия в растворе монополярных ионов АК. Небольшое количество катионов и анионов присутствует в растворе АК даже при рН, близком к рI, и может участвовать в переносе тока через мембраны [88].

За счет ион-дипольных взаимодействий между биполярными ионами АК и ионами сильного электролита образуются контактные ионные пары, которые также переносят электрический ток при наложении градиента электрического потенциала. При электромиграции гидратированных ионов

через ионообменные мембраны наблюдается электроосмотический поток воды и сопряженный транспорт амфолитов, в случае деминерализации приводящий к их потерям. Диффузионный перенос АК через катионо- и анионообменные мембраны – это также процесс, снижающий выход целевого продукта деминерализации.

Деминерализация растворов амфолитов электромембранными методами представляет собой сложный процесс, зависящий от различных факторов. Учет таких факторов как природа амфолита и минеральной соли, концентрация компонентов, показатель кислотности среды, температура растворов, скорость их подачи, тип мембран, применяемых в электродиализаторе, геометрия аппаратов обессоливания, величина градиента электрического потенциала позволит обеспечить условия, при которых параметры эффективности процесса (степень обессоливания, фактор разделения, потери целевого продукта) будут оптимальными [89].

Один из важнейших параметров обессоливания - степень обессоливания (α , %) показывает степень уменьшения общего солесодержания, его расчет проводится по формуле:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\% \quad (1.4)$$

C_0 – концентрация соли в исходном растворе;

C_i – остаточная концентрация соли в секции деионизации при заданной плотности тока.

Деминерализация растворов амфолитов сопровождается потерями целевого продукта (L , %) из-за его потоков через мембраны, расчет потерь амфолита обычно проводится по формуле:

$$L = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\% \quad (1.5)$$

C_0 – концентрация АК в исходном растворе;

C_i – остаточная концентрация АК в секции деионизации при заданной плотности тока.

Эффекты, наблюдаемые при транспорте органических амфолитов в интенсивном токовом режиме, оказывают влияние на процесс разделения амфолитов и сильных электролитов. Деминерализация растворов органических амфолитов при плотностях тока, соответствующих области действия барьерного эффекта, сопровождается низкими значениями потерь АК и характеризуется высоким фактором разделения компонентов (S_f). Расчет фактора разделения производится по формуле:

$$S_f = \frac{J_A}{J_B} \left/ \frac{C_A^0}{C_B^0} \right., \quad (1.6)$$

где C_A^0 – молярная концентрация исходного раствора по ионам А;

C_B^0 – молярная концентрация исходного раствора по ионам В;

J_A – поток ионов А через мембрану,

J_B – поток ионов В через мембрану.

В интенсивных токовых режимах потоки АК существенно увеличиваются за счет сопряженного транспорта АК и ионов гидроксила и гидроксония – эффекта облегченной миграции. Это отрицательный фактор для процесса деминерализации. Однако степень обессоливания достигает максимально высоких значений в более интенсивных токовых режимах. Высокие значения степени обессоливания растворов нейтральных АК при довольно высоких потерях были достигнуты при применении метода ЭД [42].

Предложено применение ЭД при высоких плотностях тока для разделения амфолита, минеральной соли и неэлектролита за счет последовательного использования двух эффектов – барьерного и облегченной миграции. В работе [42] при применении метода ЭД на модельных растворах, содержащих нейтральную АК, минеральную соль и углеводов, реализовано отделение амфолита от неэлектролита и сильного электролита, которыми раствор загрязняется в ходе микробиологического синтеза. При плотностях тока, при которых действует барьерный эффект

(эффект циркуляции), проводилось обессоливание раствора АК [90]. Было показано, что сопряженный транспорт амфолита с ионами сильного электролита снижает эффективность отделения амфолита от сильного электролита. В области действия эффекта облегченной миграции [43] наблюдали уменьшение фактора разделения АК и сильного электролита, однако благодаря этому эффекту удалось разделить АК и неэлектролит.

Потери амфолитов, наблюдаемые при деминерализации их растворов за счет транспорта через катионообменные и анионообменные мембраны, прежде всего, зависят от величины pI и величины pH секций деионизации. Степень обессоливания раствора амфолита определяется величинами потоков минеральных ионов через ионообменные мембраны в секции концентрирования. Свойства используемых ионообменных мембран влияют на обе данные количественные характеристики процесса деминерализации.

Для интенсификации массопереноса ионов через ионообменные мембраны из раствора секции обессоливания применяются различного типа спейсеры [91,92], выполняется засыпка ионопроводящих спейсеров – ионообменников в камеры обессоливания [93], используются профилированные мембраны [94, 95]. Для гладких каналов при ламинарном режиме коэффициенты массопереноса ионов сильных электролитов минимальны согласно разработанной полуэмпирической модели, описывающей количественно обессоливание методами электродеионизации и ЭД, по сравнению с наличием в системе турбулизаторов потока [96]. Число Шервуда (Sh), коэффициент массопереноса (K), степень (α) и фактор обессоливания (F_d) оценены как функции четырех параметров – скорости потока, концентрации стартовых растворов, градиента электрического потенциала, длины канала обессоливания. Число Шервуда при плотностях тока ниже предельного связано со стартовой концентрацией противоионов соотношением:

$$Sh = \frac{ih}{D_1 C_1^0 F}, \quad (1.7)$$

где i – плотность тока, h – межмембранное расстояние, D_1 – коэффициент диффузии противоиона соли, C_1^0 – концентрация противоионов в исходном растворе, F – постоянная Фарадея.

При турбулентном потоке при плотностях тока выше предельного числа Шервуда и стартовая концентрация связаны через парциальную плотность тока i_l (формула 1.8), рассчитанную с учетом числа переноса противоиона (формула 1.9), так как в массопереносе участвуют ионы растворителя.

$$Sh = \frac{i_l h}{D_1 C_1^0 F}, \quad (1.8)$$

$$i_l = iT, \quad (1.9)$$

Число Шервуда и коэффициент массопереноса связаны согласно формуле 1.10:

$$Sh = \frac{Kh}{D_1}, \quad (1.10)$$

В результате возможно прогнозирование параметров обессоливания (α и F_d).

$$K = \frac{\alpha v}{l} = \frac{(1 - F_d)v}{l}, \quad (1.11)$$

где K – коэффициент массопереноса, v – нормализованная скорость потока раствора, l – длина канала обессоливания.

Полученные характеристики подтверждают большую эффективность метода электродеионизации с точки зрения достижения высокой степени обессоливания при малых значениях градиента электрического потенциала.

В методе электродеионизации (ЭД с использованием ионпроводящих спейсеров) [97] лимитирующей стадией в массопереносе ионов является их транспорт из объема раствора. Скорость доставки ионов к поверхности ионообменного материала зависит от разности концентраций в объеме раствора и в фазе ионообменного материала, толщины слоя жидкости, через

который осуществляется транспорт ионов, поверхности раздела твердой и жидкой фазы. Метод электродеионизации широко используется при глубоком обессоливании воды, позволяя достигнуть степени очистки, близкой к 100%. Однако в литературе есть только отдельные работы, рассматривающие возможность применения данного метода для обессоливания растворов неэлектролитов и амфолитов.

При деминерализации растворов АК методом электродеионизации засыпка смешанного слоя, состоящего из катионообменника и анионообменника в секциях обессоливания электродиализного аппарата, позволяет регулировать величину рН растворов этих секций, приближая ее к рI данной АК, что в свою очередь приводит к уменьшению потерь амфолитов. Обессоливание растворов различных типов АК [98,99] методом электродеионизации реализуется при меньших энергозатратах по сравнению с методом ЭД и позволяет достигнуть больших величин степени обессоливания. Обессоливание растворов кислых и основных АК предложено осуществлять с засыпкой различных сорбентов в секции деионизации [100]. Сравняются ионообменные и инертные сорбенты для деминерализации. Однако в статье не приведены данные по основным показателям эффективности процесса деминерализации – степени обессоливания и потерям основной и кислой АК, рассмотренных в данном исследовании.

Для сокращения потерь АК при их обессоливании методом ЭД применение мозаичных мембран является эффективным [101]. Параметры эффективности деминерализации раствора глутаминовой кислоты или аргинина с применением мозаичных мембран выше, чем при использовании традиционного ЭД с катионо- и анионообменными мембранами. Кроме того, достижение максимальных степеней обессоливания наблюдается при меньших значениях плотности тока. Сокращение потерь АК обеспечивается формированием анионов амфолита у поверхности катионообменной мембраны и катионов АК у поверхности анионообменной мембраны. Это

происходит в результате протекания процессов депротонирования и протонирования АК продуктами диссоциации воды.

Потери амфолита и степень обессоливания при использовании метода ЭД с различными ионообменными мембранами определяются не только свойствами растворов амфолита и сильного электролита, но и типом используемых мембран, в частности, природой их функциональных групп [102], структурой матрицы мембраны [103]. Гидратация ионов минеральной соли оказывает влияние на массоперенос АК. Скорость генерации ионов гидроксила и гидроксония при диссоциации воды на межфазной границе мембрана-раствор, катализируемой различными ионогенными группами, обуславливает действие барьерного эффекта и эффекта облегченной миграции в интенсивных токовых режимах, а, следовательно, позволяет регулировать потери АК через ионообменные мембраны. Вклад потоков амфолита за счет диффузионной проницаемости мембран в общие потери целевого продукта влияет на эффективность деминерализации [103].

Среди других представителей органических амфолитов, производство которых нуждается в стадии очистки целевого продукта методом ЭД, упоминается γ -аминомасляная кислота. ЭД с чередующимися монополярными ионообменными мембранами позволяет эффективно проводить отделение АК от сильного электролита при малых потерях, достигаемых за счет рециркуляции обрабатываемых растворов в электродиализном аппарате. На эффективность процесса обессоливания влияет тип ионов сильного электролита. По данным авторов [104] с увеличением размера и заряда ионов сильного электролита сокращаются потери АК. В системе с однозарядными ионами, обладающими большей подвижностью, чем многозарядные ионы, максимально достижимая степень обессоливания наблюдается при меньших значениях плотности тока. В результате при отделении АК от однозарядных ионов минеральной соли большее количество органического амфолита участвует в переносе тока в

запредельных условиях ЭД, что и приводит к росту потерь целевого продукта.

Обессоливание растворов органических амфолитов с высокой молекулярной массой, таких как пептиды и белки, в пищевой промышленности реализуется различными методами: ионным обменом, баромембранными и электромембранными методами, первапорацией. Деминерализация растворов амфолитов с высокой молекулярной массой электромембранными методами, с одной стороны, позволяет достигать более высоких степеней обессоливания по сравнению с баромембранными методами [105] и не требует дополнительных реагентов по сравнению с ионным обменом, но, с другой стороны, осложнена нежелательными побочными процессами, такими как отравление, старение мембран, потери амфолитов. Влияние рН, температуры растворов, ионного состава и концентрации ионов на развитие отравления ионообменных мембран при деминерализации молочной сыворотки исследовано в работе [106]. Отравление мембран также связано с осаждением на их поверхности белков молока, сорбцией мембраной компонентов сыворотки, развитием микроорганизмов. Отрицательно заряженные ионы органических амфолитов с высокой молекулярной массой – пептиды и белки не способны переноситься через анионообменные мембраны [106]. Наблюдается осаждение таких ионов на поверхности мембраны, вызывающее ее отравление. Это происходит из-за дестабилизации белков сыворотки - α -лактальбумина и иммуноглобулина при низких значениях рН в фазе мембраны со стороны секции обессоливания, которое наблюдается из-за протекания реакции диссоциации воды после достижения предельного тока. При рН = 4–5 данные белки отличаются крайне низкой растворимостью. Такое отравление является обратимым. При увеличении концентрации белка в сыворотке отмечается рост сопротивления мембраны. Тепловые эффекты, наблюдаемые при высоких плотностях тока, снижают отравление мембраны белком.

Обессоливание образцов гидролизата белка, содержащего хлорид натрия, методом ЭД с чередующимися гомогенными катионообменными и анионообменными мембранами [107] рекомендуется проводить при плотности тока ниже предельной для предотвращения процессов отравления и деструкции мембран, происходящих, по мнению авторов, после наступления предельного состояния в системе. Подобные результаты получены в исследованиях при обессоливании методом ЭД растворов белков с использованием ионообменных гетерогенных мембран.

При деминерализации раствора бычьего сывороточного альбумина [108] методом ЭД с мембранами Neosepta AMX и CMX степень обессоливания достигла 67.3% с минимальными потерями белка при плотностях тока ниже предельной. При достижении i_{lim} процесс необратимой диссоциации воды приводил к нежелательному отравлению анионообменной мембраны альбумином. Однако при более высоких плотностях тока интенсивные процессы диссоциации воды на поверхности анионообменной мембраны, где образуется слой осаждённого альбумина, способны разрушать полученные белковые отложения, понижая тем самым сопротивление мембраны. При деминерализации потери альбумина в данных условиях имеют достаточно большие значения.

Деминерализация растворов молочной сыворотки с применением импульсного электрического поля [109] позволяет увеличить степень обессоливания, а также сократить развитие отравления по сравнению с традиционным стационарным режимом проведения обессоливания методом ЭД с ионообменными мембранами [110]. Кроме того, при ЭД в импульсном режиме возможно получение степени обессоливания порядка 79.5% в более короткие сроки в отсутствие отравления ионообменных мембран, так как импульсное электрическое поле приводит к деформации слоя отравляющего агента на поверхности мембраны и затрудняет процесс отравления. Данный метод уменьшает концентрационную поляризацию и увеличивает степень обессоливания при минимальных потерях белка.

Особенности переноса пептидов как амфолитов дают возможность регулирования величины потоков массы и их направления в зависимости от рН раствора [111].

Ионный радиус, заряд, подвижность иона, селективность катионообменной мембраны также являются факторами, влияющими на транспорт ионов минеральной соли [112]. Потоки катионов сильного электролита через катионообменные мембраны из раствора молочной сыворотки различны. Степень обессоливания растворов молочной сыворотки за счет потоков сильного электролита через катионообменную мембрану уменьшается в ряду $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Степень отделения белков от минеральной соли в модельных растворах молочной сыворотки с различными минеральными солями составляла не менее 90% и достигала максимального значения 99% [113].

Транспорт таких органических амфолитов как пептиды при ЭД с ультрафильтрационными мембранами линейно зависит от напряженности приложенного электрического поля из-за увеличения электрофоретической подвижности. Подвижность пептидов с высокой молекулярной массой, а, следовательно, и миграционный поток, меньше, чем поток пептидов с малой молекулярной массой. При низких напряженностях электрического поля осуществляется транспорт пептидов через ультрафильтрационные мембраны только с низкой молекулярной массой. При приложении высоких значений градиента электрического потенциала избирательность мембраны по отношению к различным пептидам снижается. Положительно заряженные пептиды переносятся через ультрафильтрационные мембраны по направлению к катоду, отрицательно заряженные пептиды мигрируют к аноду [114].

На основании данных литературы можно сделать вывод о том, что исследование научных основ электромембранной деминерализации растворов органических амфолитов является перспективным направлением мембранной электрохимии ввиду неполноты имеющихся представлений о

закономерностях электрохимического поведения АК, пептидов и белков в смешанных растворах с неорганическими солями, об особенностях изменения характеристик ионообменных мембран в таких растворах.

1.5 Заключение к обзору литературы

Применение электромембранных методов деминерализации растворов АК требует разработки оптимальных условий для получения продукта высокой степени чистоты при его минимальных потерях. Знание особенностей массопереноса АК через ионообменные мембраны в зависимости от приложенного градиента электрического потенциала позволяет регулировать направление и величину потоков их массы при ЭД. Согласно современным представлениям, описанным в литературе, деминерализация в интенсивных токовых режимах является перспективной технологией, так как предполагает достижение высокой степени обессоливания.

В интенсивных токовых режимах потоки компонентов раствора через ионообменную мембрану сопряжены с транспортом ионов растворителя – воды, генерируемых на межфазной границе мембрана-раствор, а также определяются влиянием явлений экзальтации предельного тока, гравитационной конвекции, электроконвекции, что приводит к сложному механизму массопереноса ионов. При изучении транспорта АК через мембраны в зависимости от приложенного градиента электрического потенциала обнаружены барьерный эффект и эффект облегченной миграции. Нелинейный характер потоков АК через мембрану в зависимости плотности тока необходимо учитывать при выборе условий деминерализации, так как за счет этого возможно регулировать потери целевого продукта.

В литературе описаны математические модели, позволяющие прогнозировать параметры эффективности обессоливания растворов при различных конструкциях электромембранных установок как при плотностях тока ниже предельного, так и в интенсивных токовых режимах. Однако

математические модели не принимают во внимание сложный характер зависимости потоков амфолитов от плотности тока, а также ряд побочных нежелательных процессов, учет которых необходим. Из нежелательных явлений, сопровождающих электромембранную деминерализацию растворов АК, в особенности ароматических и гетероциклических, следует отметить отравление ионообменных мембран, влияющее на длительность и эффективность их работы.

Отравление ионообменной мембраны отражается на ее электрохимических характеристиках, контроль которых является неотъемлемой частью для оценки эксплуатационных свойств мембраны.

Электропроводящие свойства растворов АК и ионообменных мембран в аминокислотных формах во многом зависят от особенностей структуры и физико-химических характеристик этих органических амфолитов. Высокая степень гидратации, низкая подвижность АК, способность проявления кислотных и основных свойств, наличие в аминокислотной структуре одновременно положительного и отрицательного заряда, склонность к ассоциации как в растворе, так и в мембране обуславливают низкую проводимость ионообменной мембраны в аминокислотной форме и растворе АК по сравнению со способностью проводить электрический ток растворов электролитов и мембран, противоионами которых служат ионы сильного электролита. Склонность ионообменных мембран к отравлению органическими амфолитами, имеющими в структуре гидрофобные составляющие, требует выяснения причин отравления и разработки способов его предотвращения. В связи с недостаточностью знаний об электрохимических свойствах мембран, применяемых при проведении деминерализации растворов АК, была поставлена цель данной работы, для достижения которой решались задачи исследования, обозначенные во введении.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Свойства тирозина, фенилаланина, α -аланина, триптофана

В качестве объектов исследования были выбраны α -аминокислоты с различным боковым радикалом, таким как метильный в аланине, фенилметильный в фенилаланине, парагидроксифенилметильный в тирозине и индолилметильный в триптофане. В работе использовались L-оптические изомеры аминокислот.

Данные АК востребованы в виде чистых соединений в медицинской, фармацевтической и косметической отраслях, однако при их получении основными применяемыми методами (микробиологический, химический, энзиматический синтез) АК загрязнены примесными компонентами, в частности минеральными солями. Современный электромембранный метод – электродиализ позволяет решить задачу отделения аминокислот от минеральных солей. Для выбора оптимальных условий обессоливания методом электродиализа необходимы данные об исследуемых аминокислотах.

Тирозин (Tyr) – заменимая слабокислая ароматическая гидроксиаминокислота. К. Либих в 1846 г. из сыра впервые выделил Tyr. Большое содержание данной АК обнаружено в фиброине шелка и в папаине.

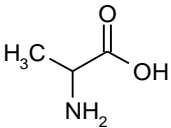
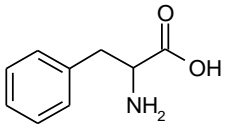
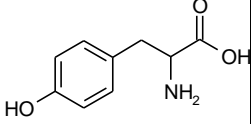
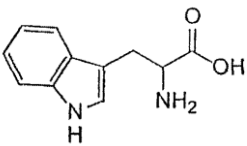
Фенилаланин (Phe) – незаменимая нейтральная ароматическая АК. Э. Шульце и Й. Барбьери в 1879 г. впервые обнаружили Phe в ростках люпина. Наиболее высокое содержание данной АК в сывороточном альбумине, овальбумине, γ -глобулине.

α -аланин (α -Ala)– заменимая нейтральная АК алифатического ряда. В 1888 г. П. Вейль выделил Ala, синтезированный впервые А. Штреккером в 1850 году, из фиброина шелка, где содержание данной АК максимально.

Триптофан (Trp) – незаменимая нейтральная гетероциклическая АК. Содержится в говядине, коровьем молоке, соевой, пшеничной, рыбной муке. Ф. Гопкинс и С. Коль в 1901 г. выделили Trp из казеина. Высокое содержание этой АК зафиксировано в яйцах.

Основные физико-химические свойства используемых в работе аминокислот представлены в таблице 2.1.

Табл. 2.1. Физико-химические свойства исследуемых аминокислот [115-118]

Аминокислота	Структурная формула	pI	pK			Молекулярная масса	Растворимость г/100мл воды, 25°С	Объем бокового радикала, нм ³
			pK ₁	pK ₂	pK ₃			
Аланин		6.01	2.34	9.69	-	89.09	16.65	0.0051
Фенилаланин		5.91	2.58	9.24	-	165.19	2.96	0.1366
Тирозин		5.63	2.20	9.11	10.07	181.19	0.045	0.1388
Триптофан		5.88	2.38	9.39	-	204.23	1.14	0.1755

Присутствие в структуре аминокислот как аминогруппы, так и карбоксильной группы приводит к тому, что особенности их химических свойств и физико-химического поведения как амфолитов сильно зависят от pH среды, они могут существовать в растворе в виде катионов, анионов и цвиттерионов. Диаграммы распределения ионных форм исследуемых аминокислот изображены на рисунках 2.1-2.4.

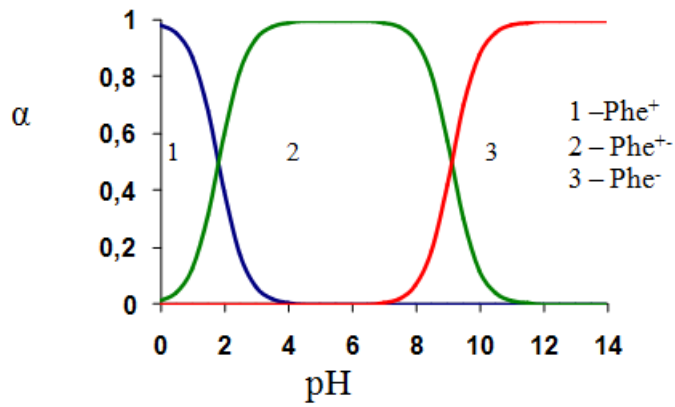


Рис. 2.1 Диаграмма распределения ионных форм аминокислоты фенилаланина в водных растворах

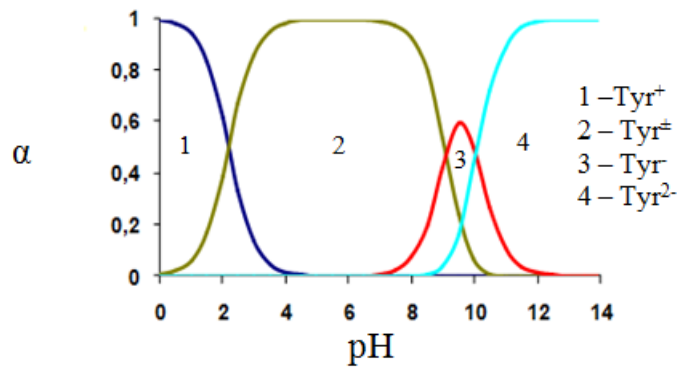


Рис. 2.2 Диаграмма распределения ионных форм аминокислоты тирозина в водных растворах

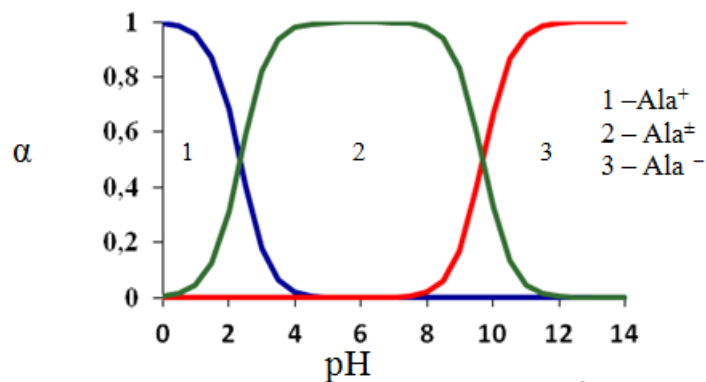


Рис. 2.3 Диаграмма распределения ионных форм аминокислоты аланина в водных растворах

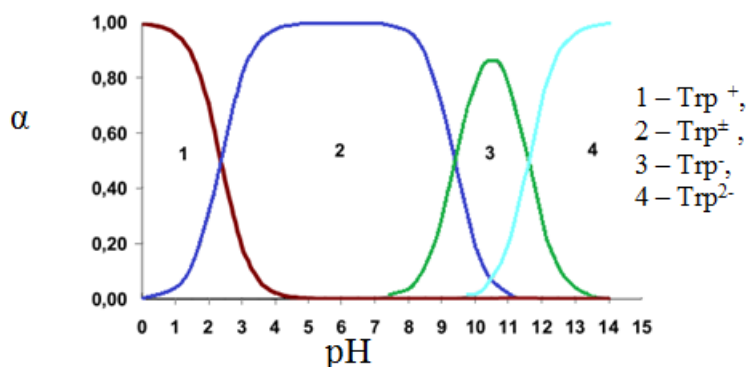


Рис. 2.4 Диаграмма распределения ионных форм аминокислоты триптофана в водных растворах

2.2 Методики количественного определения аминокислот

Для количественного определения ароматических (тирозина и фенилаланина) и гетероциклической (триптофана) аминокислот применяли экспрессный метод УФ-спектроскопии с применением способа градуировочного графика.

Изменение концентрации в водных растворах, происходящее в процессе электродиализа, определялось при $\lambda=257$ нм для фенилаланина в кюветах с толщиной слоя – 1см. Для построения градуировочного графика использовалась серия стандартных растворов с концентрациями $0.2 \cdot 10^{-3}$ – $4.00 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³. На рисунке 2.5 представлен график зависимости оптической плотности (А) от концентрации АК в водном растворе.

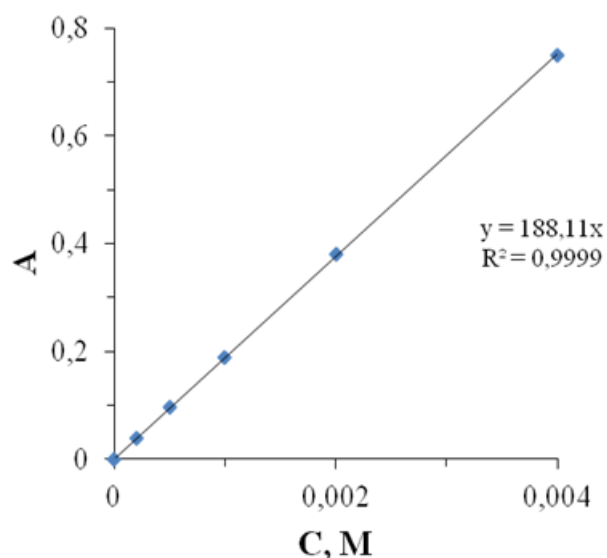


Рис. 2.5 Градуировочный график для определения фенилаланина методом спектрофотометрии

Количественное определение тирозина в водных растворах методом спектрофотометрии осуществлялось при 275 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. Диапазон используемых концентраций растворов тирозина для получения градуировочного графика: $0,1 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³. На рисунке 2.6 приведен данный градуировочный график.

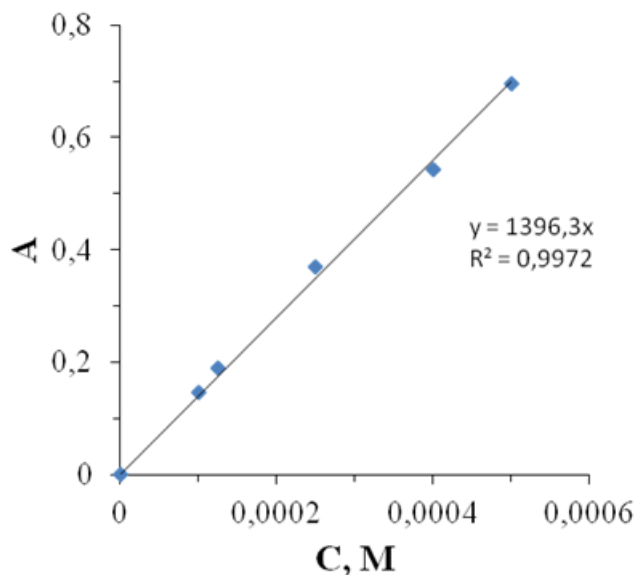


Рис. 2.6 Градуировочный тирозина график для определения методом спектрофотометрии

Количественное определение триптофана в водных растворах проводилось при длине волны $\lambda=219$ нм в кюветах с толщиной слоя – 1см. Диапазон используемых концентраций растворов триптофана для построения градуировочного графика: $0.5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³. На рисунке 2.7 изображен данный градуировочный график.

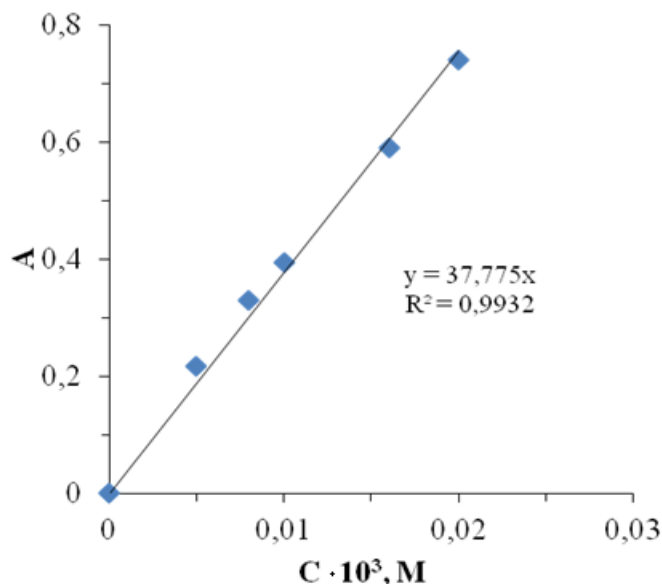


Рис. 2.7 Градуировочный график для определения триптофана методом спектрофотометрии

Количественное определение α -аланина проводили фотометрически [119].

Для анализа используются растворы CuCl_2 , $C(\text{CuCl}_2)=0.20$ моль·дм⁻³; фосфата натрия, $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)=0.27$ моль·дм⁻³ в смеси с гидроксидом натрия $c(\text{NaOH})=0.09$ моль·дм⁻³; а также боратный буферный раствор $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)=0.14$ моль·дм⁻³ в смеси с раствором соляной кислоты $C(\text{HCl})=0.05$ моль·дм⁻³. Для приготовления необходимой для анализа суспензии фосфата меди смешивается один объем раствора хлорида меди с двумя объемами раствора фосфата натрия и добавляются два объема боратного буфера.

При определении аланина к раствору АК добавляется суспензия фосфата меди для образования комплекса АК с ионами Cu^{2+} в щелочной среде. Контроль pH растворов осуществляется с индикатором

тимолфталеином (0.1% раствор в 96% в этаноле). По окончании образования комплексов суспензия фильтруется через фильтр с синей лентой. Измерения проводятся при длине волны 670 нм в кюветах с толщиной слоя 5см. Относительное стандартное отклонение методики составляет 0.02.

Для построения градуировочного графика используется серия растворов с концентрациями 0.0008 – 0.004 моль·дм⁻³. На рисунке 2.8 представлен данный градуировочный график для определения α -аланина в водном растворе.

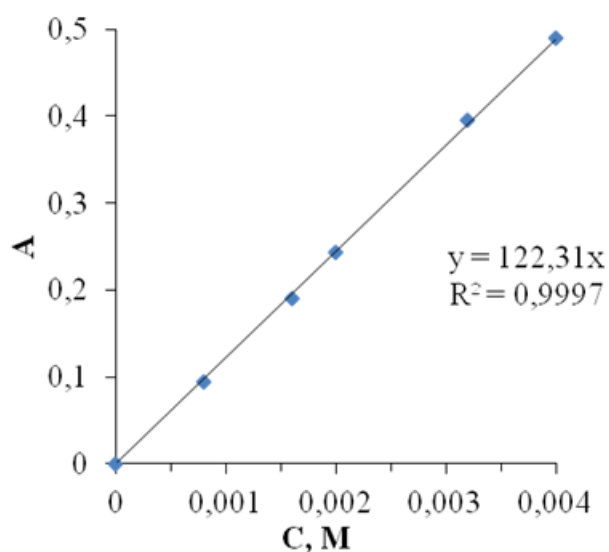


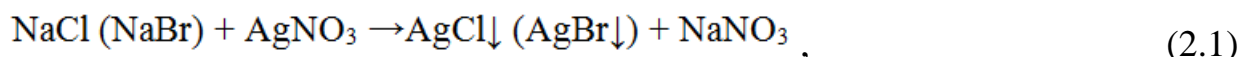
Рис. 2.8 Градуировочный график для определения α -аланина методом фотометрии

В выбранных диапазонах концентраций определяемых аминокислот наблюдается линейная зависимость между абсорбционностью и концентрацией.

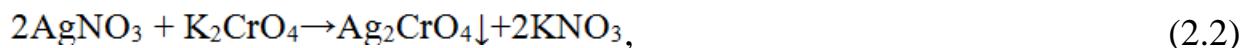
Значения молярного коэффициента светопоглощения: для фенилаланина: $\epsilon_{257} = 0.21 \cdot 10^3 \pm 0.02 \cdot 10^3$ дм³·моль⁻¹·см⁻¹; для тирозина $\epsilon_{275} = 1.74 \cdot 10^3 \pm 0.15 \cdot 10^3$ дм³·моль⁻¹·см⁻¹; для триптофана $\epsilon_{219} = 3.37 \cdot 10^4 \pm 0.27 \cdot 10^4$ дм³·моль⁻¹·см⁻¹; для аланина $\epsilon_{670} = 0.22 \cdot 10^2 \pm 0.047 \cdot 10^2$ дм³·моль⁻¹·см⁻¹.

2.3. Методика количественного определения ионов минеральных солей

Определение Cl^- и Br^- -ионов осуществляется методом Мора (осадительное аргентометрическое титрование) в присутствии индикатора K_2CrO_4 , который при взаимодействии с титрантом – нитратом серебра дает осадок бурого цвета – хромат серебра. Так как растворимость AgCl и AgBr меньше растворимости Ag_2CrO_4 , вначале протекает реакция образования хлорида или бромида серебра по реакции (2.1) при титровании:



что приводит к помутнению раствора из-за образования AgCl , с оттенком желтого цвета в случае образования AgBr . В конечной точке титрования образуется хромат серебра (реакция (2.2)), что сопровождается изменением окраски до светло-бурого цвета, так как практически полностью все ионы хлора (или ионы брома) связаны в $\text{AgCl}\downarrow$ (или $\text{AgBr}\downarrow$).



Необходимым условием проведения титрования является поддержание рН раствора в диапазоне рН=6-7, при котором индикатор устойчив (в кислой среде происходит его растворение), и не выпадает оксид серебра (что происходит в щелочной среде).

Концентрацию определяемого вещества рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}}}, \quad (2.3)$$

Стандартизация титранта нитрата серебра проводится по первичному стандарту NaCl ($C=0.1000$ моль·дм⁻³) [120].

В работе для определения ионов щелочных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ способом градуировочного графика используется метод эмиссионной фотометрии пламени (прибор – пламенный анализатор жидкости (ПАЖ-2) с применением различных светофильтров.

Метод эмиссионной фотометрии пламени является простым в исполнении, экспрессным. Погрешность метода - 1-3%. Диапазоны концентраций стандартных растворов солей исследуемых щелочных

металлов, выбранных для градуировочного графика, соответствуют линейной зависимости фототока от концентрации [120].

Применяемая в работе методика фотометрического определения ионов аммония в пробе основана на их способности образовывать окрашенные в красно-коричневый цвет растворы с реактивом Несслера (щелочным водным раствором дигидрата тетраиодомеркура(II) калия $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O$) [121]. Интенсивность окраски образующегося соединения иодида оксодимеркураммония $[OHg_2NH_2]I$) пропорциональна содержанию ионов аммония и определялась на фотоэлектроколориметре при $\lambda=400$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см с помощью градуировочного графика. Молярный коэффициент светопоглощения для ионов аммония $\epsilon_{400}=0.47 \cdot 10^3 \pm 0.095 \cdot 10^3$ дм³·моль⁻¹·см⁻¹.

Метод обратного комплексиметрического титрования использовался для фотометрического определения ионов фтора, так как обладает достаточной чувствительностью – 0.025 мкг·мл⁻¹ и точностью в широком диапазоне концентраций. В основе метода лежит реакция образования прочных комплексов между ионами алюминия и фтора. В качестве индикатора применяется Арсеназо 1 (3-[(2-арсонофенил)азо]-4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфокислота). При взаимодействии Арсеназо 1 с нитратом алюминия происходит образование окрашенных комплексов. За счет связывания ионов алюминия в бесцветный фторидный комплекс происходит разрушение окрашенного комплекса, и высвобождается реагент. На этом основано фотометрическое определение ионов фтора при рН=3.5-5.0, контролируемом добавлением ацетатного буферного раствора. Концентрация ионов фтора определялась на фотоэлектроколориметре при $\lambda=580$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя = 1см. При таком способе определения меньшему количеству ионов фтора в пробе соответствует большая оптическая плотность. Молярный коэффициент светопоглощения для данной методики определения ионов фтора составил $\epsilon_{580}=0.45 \cdot 10^3 \pm 0.042 \cdot 10^3$ дм³·моль⁻¹·см⁻¹ [122].

2.4 Ионообменные материалы, используемые в работе

В работе использовано несколько марок ионообменных мембран, которые отличаются типом функциональных групп, структурой матрицы. Анионообменные гетерогенные мембраны МА-41, производимые ООО «Щекиноазот», Россия, гетерогенные мембраны AM-PAD производства компании MEGA a.s, Чехия и гомогенные мембраны AMT Selemion™, изготовленные Asahi Glass Co. Ltd, Япония, являются аналогами по функциональным группам. К полимерной стирол-дивинилбензольной матрице этих мембран привиты группы четвертичного аммониевого основания. При изготовлении прессованием гетерогенных анионообменных мембран МА-41 применяют анионообменник АВ-17 и полиэтилен. Такую полимерную гетерогенную композицию армируют полиамидным армирующим материалом для придания механической прочности. В технологии получения гомогенных мембран не используется полиэтилен в качестве инертного связующего. Для сравнения свойств мембран различной основности были выбраны гетерогенные анионообменные мембраны МА-40 (ООО «Щекиноазот», Россия), функциональными группами которых выступают вторичные, третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые основания (20%). Их изготавливают из анионообменника ЭДЭ-10П прессованием с полиэтиленом и армирующей тканью.

Катионообменные гомогенные мембраны CMT Selemion™ (Asahi Glass Co. Ltd, Япония), гетерогенные мембраны МК-40 (ООО «Щекиноазот», Россия) и CM-PAD (MEGA a.s, Чехия), применяемые в настоящей работе в процессе электродиализа, также имеют стирол-дивинилбензольную матрицу и функциональные сульфогруппы. Мембраны МК-40 получают на основе катионообменника КУ-2.

Ряд исследований в работе проводится при использовании ионообменников АВ-17-8 (ООО ТД "Уральская химическая компания", Кемерово, Россия), Lewatit S1468, Lewatit S6328A (LANXESS Deutschland GmbH, Германия). АВ-17-8 – высокоосновный анионообменник, который

получают из хлорметирированного сополимера стирола и дивинилбензола аминированием их триметиламином.

Основные сведения о физико-химических характеристиках ионообменных материалов приведены в таблицах 2.2 – 2.4.

Табл. 2.2 Физико-химические характеристики анионообменных мембран [1, 123, 124]

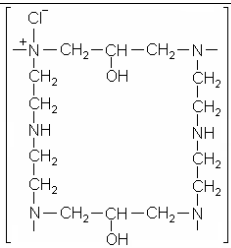
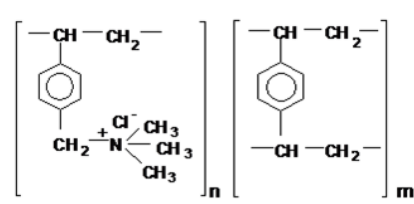
Марка	МА-40	МА-41	АМТ	АМ-РАД
Составное повторяющееся звено				
Толщина в набухшем состоянии, мм	0.52	0.50	0.22	0.70
Полная обменная ёмкость по 0.1М раствору NaOH, ммоль·г ⁻¹	3.0	2.38	н/д	1.8
Влагосодержание (ОН ⁻ - форма), %	36.3	38.1	н/д	н/д
Удельное электросопротивление, Ом·см ²	4.7 (в 0.1М NaCl)	4.76 (в 0.1М NaCl)	4.5 (в 0.5М NaCl)	7(в 0.1М NaCl)
Число переноса: в 0.2М растворах NaCl	0.93	0.96	0.96	н/д

Табл. 2.3 Физико-химические характеристики катионообменных мембран [1, 125.]

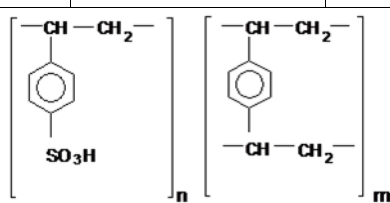
Марка	МК-40	СМТ	СМ-PAD
Составное повторяющееся звено			
Толщина в набухшем состоянии, мм	0.55	0.22	0.65
Полная обменная ёмкость по 0.1М раствору HCl, ммоль·г ⁻¹	2.56	н/д	2.2
Массовая доля влаги, %	35.5	н/д	н/д
Электропроводность, мСм·см ⁻¹ , 0.5М NaCl	10	н/д	н/д
Число переноса в 0.01 растворах NaCl	0.95	0.96	н/д
Удельное электросопротивление, Ом·см ²	н/д	5.0 (в 0.5 М NaCl)	8.5 (в 0.1 М NaCl)

Табл. 2.4 Физико-химические характеристики ионообменников, используемых в работе [126-128]

Марка ионообменника	AB-17-8	Lewatit S6328A	Lewatit S1468
Функциональные группы	-N(CH ₃) ₃ ⁺	-N(CH ₃) ₃ ⁺	SO ₃ ⁻
Полная статическая обменная ёмкость, ммоль·мл ⁻¹	≥1.15	≥1	≥2
Температура начала деструкции, °С	60	≥85	≥120
Массовая доля влаги, %	35-50	58-63	45-48

2.5 Определение емкости и влагосодержания ионообменных материалов

Влагосодержание катионообменных мембран определялось высушиванием при температуре 70 °С, анионообменных мембран – при 50 °С до постоянной массы. Выбор температуры, при которой производилось обезвоживание, обусловлен диапазоном термоустойчивости мембран. Расчет массовой доли воды (W) в мембране определяется отношением разности массы мембраны до высушивания (q) и массы мембраны после высушивания (q_i) к массе влажной мембраны (q) по формуле (2.4) [129]:

$$W = (q - q_i) \cdot q^{-1}, \quad (2.4)$$

Определение полной емкости мембран по АК выполнено статическим методом. Расчет полной емкости (ПЕ) ионообменной мембраны проводился по формуле (2.5):

$$Q = V(C_0 - C_{равн.})/m, \quad (2.5)$$

C_0 – исходная концентрация раствора;

$C_{равн.}$ – равновесная концентрация;

m – масса мембраны;

V – объем раствора.

2.6 Методики электродиализа, электродеионизации, получение вольт-амперных характеристик ионообменных мембран

Электродиализная установка включает ячейку, состоящую из семи разборных секции, изготовленных из органического стекла. Секции ячейки отделяются чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Расстояние между мембранами составляет 10 мм. Высота канала – 20 см. Ячейка для электродиализа подключается к источнику постоянного тока Б5-50 для проведения экспериментов в гальваностатическом режиме. Достижение стационарного режима определяется фиксацией отсутствия колебаний напряжения на ячейке вольтметром В7-26. Материал анода – платина, катод изготовлен из

нержавеющей стали. Амперметром М 253 проводился контроль значений силы тока, стабилизируемых источником постоянного тока.

Выбор количества секций аппарата обусловлен использованием методики несимметричной концентрационной поляризации [130]. При применении такой методики осуществлялся контроль изменения значений рН растворов исследуемых секций концентрирования и обессоливания. Концентрация раствора соли, подаваемой в секции 1, 2, 6, 7, в 10 раз превышала концентрацию раствора соли, поступающего в секции 3, 4, 5. В результате величина предельного тока на катионообменной и анионообменной мембранах, разделяющих секции 4 и 5, а также секции 4 и 3, соответственно, ниже по сравнению с величиной плотности тока, при которой достигалось предельное состояние на мембранах, разделяющих секции 1 и 2, 2 и 3, 5 и 6, 6 и 7.

Скорость подаваемых растворов регулировалась перистальтическим насосом РР2В-15 и составляла 2 мл в минуту. В секции 1, 2, 6, 7 подавался раствор сульфата натрия. В 3, 5 камеры – раствор минеральной соли (NaCl , LiCl , KCl , NH_4Cl , NaF или NaBr), которая поступала в смеси с аминокислотой в секцию 4 электродиализатора. Исходная концентрация минеральной соли для 3, 4, 5 секций равна 0.01М. Концентрация аминокислот варьировалась от 0.0025М до 0.1М. Анализ проводился для растворов, вытекающих из секций 3, 4, 5.

Исследование изменений ВАХ катионообменной и анионообменной мембран в процессе электродиализа осуществлялось с применением вольтметра В7-26. Хлорид (бромид или фторид) серебряные электроды подводились к исследуемой мембране на расстоянии 0.2 мм с каждой стороны. При варьировании значений постоянного тока фиксировались изменения мембранного потенциала.

Для обеспечения воспроизводимости экспериментальных данных по окончании каждого эксперимента проводилось промывание мембран раствором минеральной соли при $I=3\text{мА}$ с последующим пропуском

большого количества дистиллированной воды в течение 2 часов. В процессе промывки электродиализного аппарата осуществлялся контроль pH растворов, вытекающих из секций 3,4,5.

Схема электродиализной ячейки представлена на рисунке 2.9.

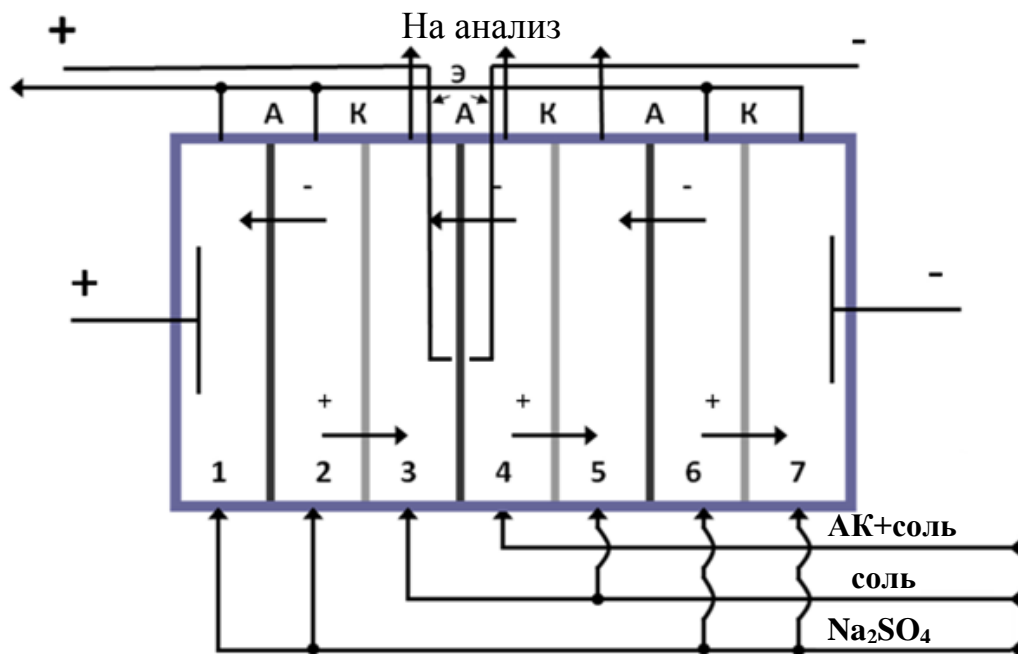


Рис. 2.9 Схема электродиализной ячейки, Э – хлорид (бромид, фторид)серебряный электрод, А – анионообменные мембраны, К – катионообменные мембраны, АК – аминокислота

Для увеличения эффективности процесса обессоливания растворов АК и сокращения их потерь в работе деминерализация растворов АК изучена также с применением метода электродеионизации (электродиализа с заполнением межмембранного пространства ионообменными спейсерами). Схема ячейки для электродеионизации показана на рисунке 2.10.

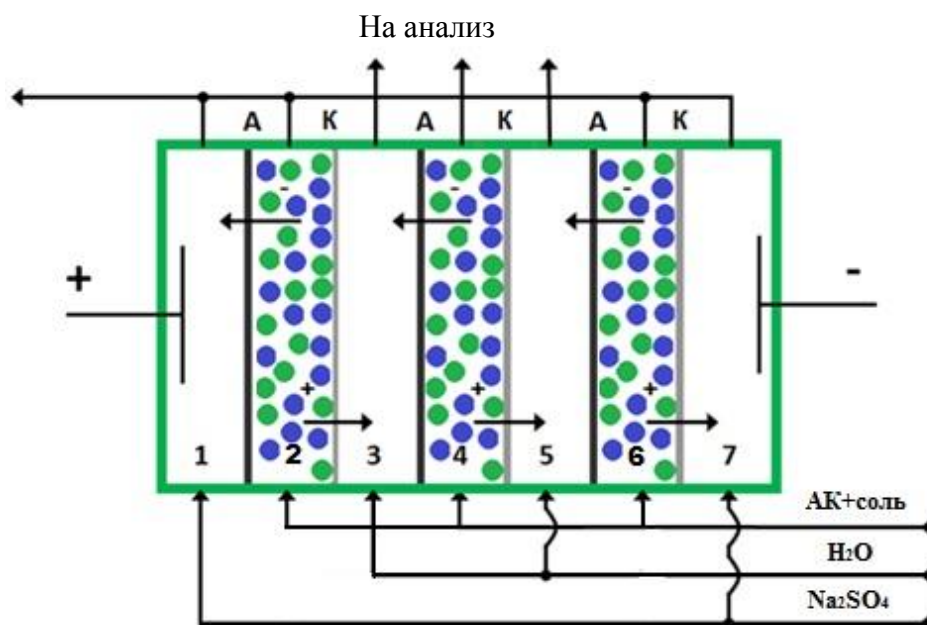


Рис. 2.10 Схема ячейки для электродеионизации,

А – анионообменные мембраны, К – катионообменные мембраны, зеленый круг – катионообменник, синий круг – анионообменник, АК- аминокислота

При электродеионизации 2, 4 и 6 секции ячейки заполнены смешанным слоем сильноосновного анионообменника и сильнокислотного катионообменника. В данные четные секции подавался раствор разделяемой смеси АК и минеральной соли, в 3, 5 секции электродиализатора поступала дистиллированная вода, в 1 и 7 – раствор сульфата натрия.

2.7 ИК–спектроскопия ионообменных материалов, подготовка образцов

Образцы анионообменных материалов в основной форме, форме, сорбировавшей АК, и форме, контактировавшей длительно с растворами аминокислот высушивались в сушильном шкафу при 50°C для удаления воды, мешающей при анализе структуры ионообменных материалов методом ИК-спектроскопии. В качестве фонового вещества при исследовании гранульного анионообменника использовался бромид калия, который спектрально не активен в области частот $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$. Бромид калия предварительно высушивался при 160°C .

Предварительно подготовленные образцы анионообменника растирались в агатовой ступке. Отдельно измельчался бромид калия до мелкодисперсного порошка в специальной агатовой ступке, он использовался для изготовления таблеток с исследуемым веществом. Прессование таблеток проводилось на прессе при 25⁰С под давлением 1.5 мПа. В режиме поглощения образцы таблеток с бромидом калия сканировались при температуре 25⁰С на приборе Vertex 70 с однолучевой схемой. Соотношение фонового вещества и исследуемых образцов составляет 100:1.

Полученные ИК-спектры поглощения анионообменных материалов расшифровывались для идентификации структуры по колебаниям функциональных групп, детектируемым по полосам поглощения при определенных частотах, с использованием данных литературы [131]. По изменению интенсивности полос поглощения проводилась оценка полноты регенерации анионообменных материалов, контактировавших с растворами, содержащими АК, различными регенерирующими растворами.

2.8 Методика сканирующей электронной микроскопии

Электронная микроскопия позволяет проводить оценку изменений поверхности ионообменных материалов – ионообменных мембран, гранульных ионообменников. В рамках данной работы исследованы изменения рельефа поверхности анионообменных мембран МА-41, АМТ, МА-40 и анионообменника АВ-17-8, контактировавших с растворами аминокислот методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе марки JEOL JSM-6380 LV. В процессе предподготовки ионообменные материалы в ОН⁻ -форме, в аминокислотной форме, а также образцы, находившиеся в длительном контакте с растворами, содержащими ароматические АК, высушивались при 50⁰С в сушильном шкафу. Для повышения контрастности микрофотографий поверхность воздушно сухих мембран в вакууме 10⁻¹ мм рт. ст. ионной бомбардировкой в диодной системе покрывалась золотом с применением установки Fin Coat 1100 при

постоянном напряжении. При этом толщина покрытия золотом варьировалась от $1 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ м. Микрофотографии поверхности образцов получены при различном увеличении: от 1000 до 50000 раз.

При бомбардировке поверхности образца сканирующим пучком электронов происходит их эмиссия. В результате чего формируется изображение рельефа поверхности. По полученным микрофотографиям поверхности образцов в различных ионных формах осуществлялся визуальный сравнительный анализ [132-133].

2.9 Исследование образцов ионообменных материалов методом атомно-силовой микроскопии

Атомно-силовая микроскопия позволяет выявлять особенности рельефа поверхности ионообменных мембран. Глубокая резкость получаемых объемных и плоских изображений данным методом достигается с точностью до 0.1 нм [134-136].

Методом атомно-силовой микроскопии изучены параметры шероховатости поверхности анионообменных гомогенных мембран Selemion AMT производства компании Asahi Glass Co. Ltd (Япония) и гетерогенных ионообменных мембран МА-41, МА-40 российского производства (ООО Щекиноазот) с помощью сканирующего зондового микроскопа модели Solver P47 Pro. Предварительно высушенные образцы ионообменных материалов при 50°C сканировались кантилевером тип- NSG20. Полуконтактный метод использовался в работе. Эксперименты проводили на воздухе при температуре $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Чувствительность зонда и сканера позволяют получать изображения поверхности с высоким вертикальным разрешением не менее 1 нм и до 40 нм по горизонтали.

Результаты измерений, полученные с помощью зондового микроскопа, представили собой двумерные и трехмерные цифровые изображения поверхности. Обработка микрофотографий заключалась в анализе стандартных среднеарифметических параметров поверхности с помощью

программного обеспечения FemtoScanOnline [137]. Сравнивались полученные микропрофили гомогенных и гетерогенных мембран в гидроксильной и аминокислотной формах, а также мембран, длительно контактировавших с раствором ароматической АК тирозина.

2.10 Методика определения электропроводности ионообменных мембран

Одной из важнейших электрохимических характеристик ионообменных мембран является электропроводность. Исследования электропроводности мембран МА-41, МА-40 проводились на высокочастотном импеданс-спектрометре Hitester LCR 3535 контактно-разностным методом.

Для измерения электропроводности мембран в исследуемых формах контактно-разностным методом равные по площади образцы одной или двух мембран помещались в двухэлектродную зажимную ячейку, изготовленную из органического стекла с платиновыми электродами площадью 1 см^2 , между которыми фиксировалась мембрана под действием давления груза массой 1 кг. Измерения проводились при температуре 25°C . Ячейка с мембраной заполнялась дистиллированной водой. При этом истинная величина электропроводности мембраны определялась по разности активных электросопротивлений двух и одного образца мембраны. Применение контактно-разностного метода позволяет рассчитать сопротивление мембраны без сопротивления перехода границ электрод – раствор – мембрана [3,130].

Схема ячейки для измерения электропроводности мембран представлена на рисунке 2. 11

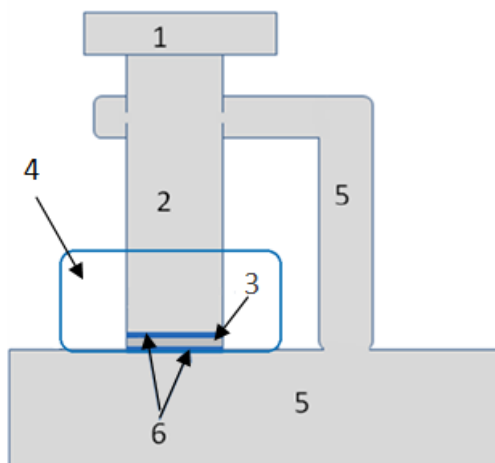


Рис. 2.11 Схема ячейки для измерения электропроводности мембран контактно-разностным методом: 1- разновесы, 2- шток, 3- мембрана, 4- термостатируемый цилиндр, 5- корпус из органического стекла, 6- платиновые электроды

Электропроводность ионообменных мембран рассчитывалась с учетом толщины мембраны (l), измеренной микрометром, с использованием формулы:

$$\chi_m = l / SR_a, \quad (2.6)$$

где χ_m - удельная электропроводность мембраны, S - площадь мембраны, R_a - активное сопротивление, измеренное прибором.

2.11 Математическая обработка результатов

Статистическая обработка результатов проводилась с применением численной меры воспроизводимости - выборочного стандартного отклонения, характеризующего случайные ошибки в аналитических методах анализа [138]. Расчет стандартного отклонения (S_x) проводился по формуле 2.9 :

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.7)$$

x_i - единичное измерение величины,

\bar{x} - среднее арифметическое величины x_i ,

n – количество измерений.

Сравнение серий результатов выполнялось по расширенному t – критерию:

$$t = \frac{\bar{d} \sqrt{b}}{S_d}, \quad (2.8)$$

$$\bar{d} = \sum_{j=1}^m \frac{x_j - y_j}{b}, \quad (2.9)$$

Отклонение среднего \bar{d} от ожидаемого значения проверялось по формуле 2.10:

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (x_j - y_j - \bar{d})^2}{b-1}}, \quad (2.10)$$

где x_j, y_j - результаты измерений в сериях анализов, b – количество параллельных измерений в серии, \bar{d} - средняя разность между измерениями. При использовании t -критерия рассчитывались частные абсолютные стандартные отклонения и относительные стандартные отклонения, при применении которых получены средние общие стандартные отклонения.

В работе рассчитывались величины доверительных интервалов в соответствии с формулой:

$$\bar{x} \pm \Delta x = \bar{x} \pm t_{\alpha, P} \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (2.11)$$

где $t_{\alpha, P}$ – коэффициент Стьюдента.

Статистическая обработка результатов проводилась также с применением F распределения – критерия Фишера для проверки принадлежности двух независимых выборок - 1 и 2 к генеральной совокупности с одинаковыми дисперсиями s_1^2 и s_2^2 .

Для сравнения двух отличающихся по величине стандартных отклонений s_1 и s_2 определялось различие между ними, которое может быть значимым или находится в пределах случайных флуктуаций. Возможность отнесения стандартных отклонений к одной и той же дисперсии σ^2

генеральной совокупности с нормальным распределением реализуется при выполнении равенства:

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2, \quad (2.12)$$

Тогда отношение $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ следует F –распределению и должно быть больше 1:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} > 1, \quad (2.13)$$

Равенство $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$ не выполняется при $F > F(\bar{P}, f_1; f_2)$. Существует значимое различие между дисперсией 1 выборки σ_1^2 и дисперсией второй выборки σ_2^2 , так что $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$, тогда $s_1^2 > s_2^2$.

При $F < F(\bar{P}, f_1; f_2)$, различие между стандартными отклонениями является незначительным, что говорит об их принадлежности к одной генеральной совокупности (где \bar{P} - площадь под кривой, соответствующей доверительной вероятности, f_1 и f_2 – число степеней свободы стандартного отклонения для каждой выборки).

Глава 3. Вольт-амперные и транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализе растворов ароматических аминокислот и минеральных солей

3.1 Влияние природы бокового радикала α -аминокислот на особенности электродиализа их смешанных растворов с неорганическими электролитами

Разработка научных основ технологии деминерализации растворов АК с использованием метода ЭД с ионообменными мембранами требует учета множества факторов, обуславливающих данный процесс. Изучение взаимного влияния компонентов электромембранной системы при разделении АК и минеральных солей дает возможность прогнозировать показатели эффективности обессоливания.

Для понимания влияния природы бокового радикала α -аминокислоты на особенности деминерализации ее раствора в настоящей главе рассматриваются электрохимические и транспортные характеристики катионо- и анионообменных мембран при ЭД растворов, содержащих минеральные соли и различные α -аминокислоты.

Проведено исследование ВАХ ионообменных мембран, массопереноса ионов минеральной соли и АК через мембраны, рН растворов секций концентрирования и обессоливания при ЭД растворов, содержащих различные минеральные соли и ароматические АК (Tyr, Phe или Trp), отличающиеся строением бокового радикала. Концентрация растворов Phe и Trp - 0.02М и Tyr – 0.0025М. Использование растворов Tyr с концентрацией 0.0025М обусловлено его малой растворимостью в воде. В качестве объекта сравнения выбрана алифатическая АК α -аланин, концентрация которой в растворах составляла 0.02М

Влияние природы АК отражается на форме вольт-амперных кривых мембран в смешанных растворах с минеральной солью. Присутствие АК с концентрацией до 0.02М в растворе минеральной соли не отражается на величине i_{lim} , достигаемой на катионообменной и анионообменной

мембранах, когда доля катионов и анионов АК в растворе минимальна и основная часть этого органического амфолита находится в виде цвиттер-ионов. Однако при наличии АК в системе сокращается длина плато i_{lim} вольт-амперной кривой гетерогенной мембраны МК-40 и увеличивается угол его наклона. Это вызвано несколькими факторами. В интенсивном токовом режиме (действие эффекта облегченной миграции) образование при разложении воды гидроксильных ионов и ионов гидроксония на межфазной границе катионообменная мембрана – раствор приводит к перезарядке биполярных ионов АК в катионы. Катионы АК, образующиеся при взаимодействии с ионами гидроксония при эффекте облегченной миграции, становятся дополнительными переносчиками тока в системе.

За счет гидрофобных свойств адсорбированных АК [139,140] степень гидрофильности поверхности катионообменной мембраны уменьшается [57]. Это служит причиной увеличения вклада электроконвективного перемешивания раствора, что выражается в сокращении длины плато и увеличении угла его наклона на ВАХ. Различия в гидрофобности и структуре бокового радикала таких АК как Ala, Tyr, Phe и Trp оказывают влияние на электрохимические и транспортные характеристики мембран и приводят к особенностям деминерализации их растворов методом ЭД. В согласии с рядом гидрофобности АК Ala<Tyr<Phe<Trp [141], сорбирующихся на поверхности мембраны, снижается степень ее гидрофильности, и, соответственно, вклад электроконвекции увеличивается. Для ЭД раствора, содержащего Ala, - минимальный вклад электроконвекции, в системе с Trp – максимальный. Минимальное сокращение длины плато ВАХ катионообменных мембран в смешанном растворе Tyr+NaCl по сравнению с индивидуальным раствором минеральной соли связано, вероятно, с малой концентрацией АК. На рисунке 3.1 показаны ВАХ мембраны МК-40 в растворах различных АК в смеси с хлоридом натрия.

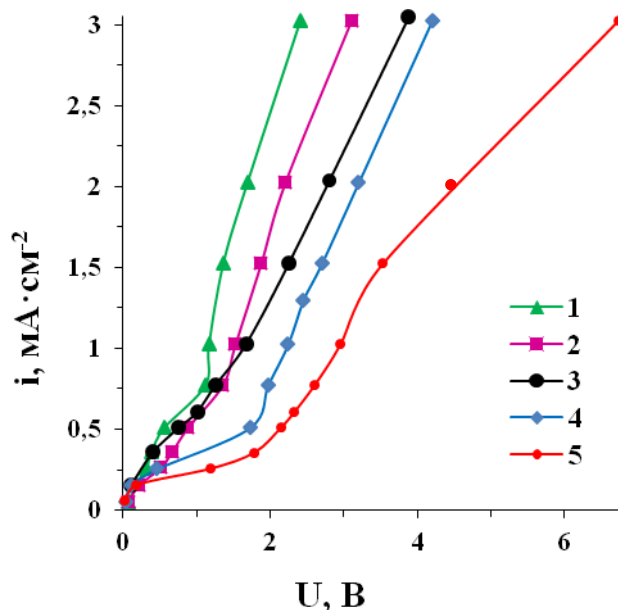


Рис.3.1 Вольт-амперные характеристики катионообменных мембран МК-40 при ЭД раствора: Trp + NaCl (1), Phe + NaCl (2), Ala + NaCl (3), Tyr + NaCl (4); NaCl (5)

Наличие в растворе АК оказывает влияние и на сопротивление анионообменных мембран. Ввиду меньшего скачка мембранного потенциала в смешанном растворе АК (Phe, Ala или Tyr) с минеральной солью наблюдается уменьшение длины участка плато вольт-амперной кривой и увеличивается угол его наклона. Большее сопротивление мембраны в индивидуальном растворе хлорида натрия объясняется отсутствием дополнительных переносчиков тока – ионов АК. К максимальному сокращению длины плато ВАХ анионообменных мембран среди рассматриваемых АК приводят ароматические АК Tyr и Phe, что связано со снижением гидрофильных свойств поверхности мембраны в форме Tyr и Phe.

Напряжение анионообменных мембран максимально в растворе Trp+NaCl при одной и той же плотности тока. На рисунке 3.2 показаны вольт-амперные зависимости для мембраны МА-41, которые зарегистрированы при ЭД растворов Phe, Tyr, Ala или Trp в смеси с NaCl.

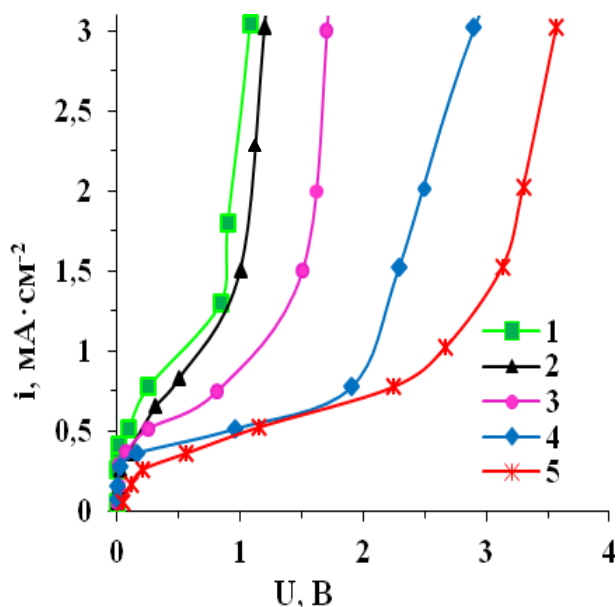


Рис.3.2 Вольт-амперные характеристики анионообменных мембран МА-41 при ЭД растворов: Тург + NaCl (1), Phe + NaCl (2), Ala + NaCl (3), NaCl (4), Trp + NaCl (5)

Присутствие в исходном растворе АК триптофана приводит к увеличению длины участка, соответствующего i_{lim} на ВАХ мембраны, и снижению величины i_{lim} по сравнению с индивидуальным раствором NaCl. Низкая подвижность триптофана, а также возможность межмолекулярных взаимодействий АК с матрицей мембраны снижает проводящие свойства мембраны. АК заполняет поры, проводящие каналы мембраны, затрудняя массоперенос ионов минеральной соли.

Кроме того, на форму ВАХ анионообменной мембраны оказывает влияние боковой радикал адсорбированного Trp. Каталитическая активность аминогруппы индольного цикла Trp больше, чем ионогенных групп четвертичного аммониевого основания мембраны МА-41 [86]. Интенсивная диссоциация воды на межфазной границе подавляет электроконвекцию, что и приводит к увеличению плато ВАХ в растворе с Trp. Данный факт подтверждается большими значениями выхода по току ионов гидроксидов, которые образуются при разложении воды, в ходе ЭД растворов триптофана с минеральной солью в заперденых условиях (рис. 3.3 а). При ЭД раствора

хлорида натрия, содержащего триптофан, каталитическая активность его функциональных групп не отражается на интенсивности реакции разложения воды у мембраны средней основности марки МА-40 (рис. 3.3 б). Это может быть связано с близкой каталитической активностью функциональных групп триптофана и данной мембраны.

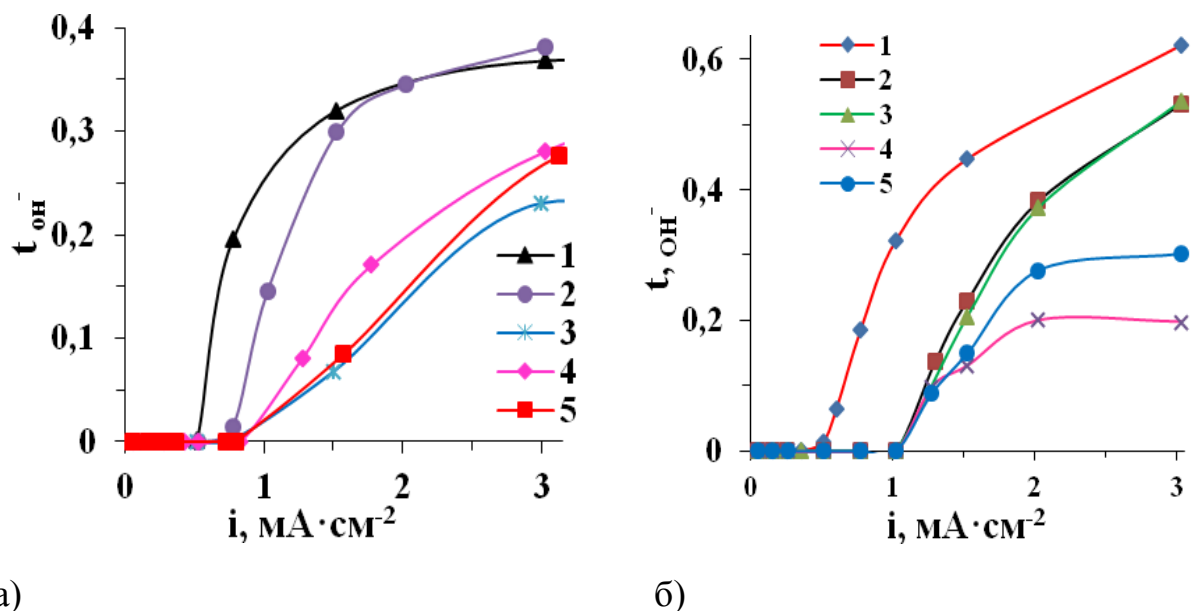


Рис. 3.3 Зависимость выхода по току ионов гидроксила от плотности тока для мембраны (а) МА-41 при ЭД растворов: NaCl (1), Trp+NaCl (2), Ala+NaCl (3), Tyr+NaCl (4), Phe+NaCl (5); (б) МА-40 при ЭД растворов: NaCl (1), Tyr+NaCl (2), Trp+NaCl (3), Ala+NaCl (4), Phe+NaCl (5)

Необходимо отметить, что достижение в интенсивном токовом режиме меньших значения потоков ионов гидроксила, участвующих в переносе тока через анионообменные мембраны при ЭД смешанных растворов АК и минеральной соли, связано с их большим количеством, затрачиваемым на перезарядку биполярных ионов АК в монополярные ионы.

В работе осуществлено подтверждение уменьшение степени гидрофильности поверхности катионообменной и анионообменной мембраны, контактировавшей с раствором, содержащим АК по сравнению с мембраной, противоионами которой являются ионы минеральной соли. Для этого в работе измерены статические контактные углы смачивания

поверхности мембран МА-41 и МК-40 после работы с растворами, содержащими АК, отличающиеся строением бокового радикала, а также минеральную соль (хлорид натрия) по методике [142] (табл. 3.1).

Таблица 3.1 Контактный угол смачивания (θ) мембран МА-41 и МК-40 в различных формах

Мембрана	$\theta, ^\circ$				
	Trp+NaCl	Phe+NaCl	Tyr+NaCl	Ala+NaCl	NaCl
МА-41	89±3	88±3	89±3	86±3	74±3
МК-40	91±3	85±3	82±3	76±3	71±3

Обнаружено, что при большей гидрофобности АК, в растворе которой находилась мембрана МК-40, выявляется большее значение контактного угла смачивания поверхности, чем для мембраны, противоионом которой является анион хлорида натрия, а, следовательно, и меньшая степень гидрофильности ее поверхности.

Для анионообменной мембраны МА-41 также наблюдается увеличение контактного угла смачивания поверхности мембраны в смешанной форме по сравнению с хлоридной формой. Контактные углы смачивания мембраны, контактировавшей с раствором ароматической АК (Tyr, Trp, Phe), больше чем после сорбции мембраной алифатической АК и минеральной соли из их смешанного раствора. Это связано с меньшей гидрофобностью АК аланина. Ввиду низкой емкости анионообменной мембраны по ароматическим АК различия в контактных углах смачивания поверхности этой мембраны, сорбирующей различные АК из раствора, содержащего хлорид натрия, не выявлено.

Вольт-амперные зависимости монополярных мембран в растворах минеральной соли и смешанных растворах АК - минеральная соль имеют традиционную форму [143] Первый участок соответствует образованию диффузионного пограничного слоя. С ростом градиента концентрации мембранное напряжение растет. При этом в начале участка зависимость

плотности тока от мембранного напряжения носит линейный характер. При больших значениях плотности тока выявляется экспоненциальное приближение i к i_{lim} , после достижения которого происходит формирование двойного электрического слоя. В результате протекает реакция разложения воды, катализируемая функциональными группами ионообменных мембран. В интенсивном токовом режиме при больших значениях силы тока линейно растет потенциал мембраны.

Анализ зависимостей на рисунках 3.1, 3.2 позволяет провести сравнение основных параметров ВАХ в индивидуальных растворах соли и в смешанных растворах соли и АК, которые представлены в таблицах 3.2 и 3.3.

Табл. 3.2 Параметры ВАХ катионообменной мембраны МК-40

Параметр	NaCl	Phe+NaCl	Ala+NaCl	Tyr+NaCl	Trp + NaCl
$i_{lim}^{ВАХ}$, $mA \cdot cm^{-2}$	0.18±0.02	0.21±0.02	0.21±0.02	0.20±0.02	0.21±0.02
Длина плато ВАХ, В	1.93±0.04	1.01±0.04	1.05±0.04	1.60±0.04	0.98±0.04
tg ∠ наклона плато ВАХ	0.21	0.87	0.84	0.36	1.21

Таблица 3.3 Параметры ВАХ анионообменной мембраны МА-41

Параметр	NaCl	Phe+NaCl	Ala+NaCl	Tyr+NaCl	Trp+NaCl
$i_{lim}^{ВАХ}$, $mA \cdot cm^{-2}$	0.35±0.02	0.35±0.02	0.36±0.02	0.37±0.02	0.30±0.02
Длина плато ВАХ, В	1.90±0.04	0.92±0.04	1.37±0.04	0.75±0.04	2.80±0.04
tg ∠ наклона плато ВАХ	0.29	1.51	0.70	1.43	0.31

Одна из задач работы состояла в выявлении особенностей процесса ЭД смешанных растворов АК и минеральной соли при варьировании концентрации АК в исходном растворе.

Для оценки влияния концентрации АК исследованы ВАХ мембраны МА-41 при ЭД растворов Phe+NaCl, концентрация АК в которых изменялась в диапазоне от 0.0025 до 0.1М (рис. 3.4).

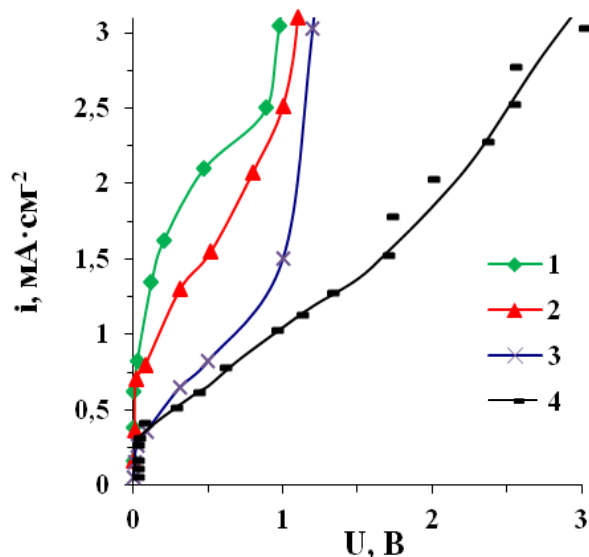


Рис.3.4 ВАХ анионообменной мембраны МА-41 при ЭД растворов Phe+NaCl (0.01М) с концентрацией АК: 0.1М (1), 0.05М (2), 0.02М (3), 0.0025М (4)

С ростом концентрации АК увеличивается i_{lim} ввиду большего количества переносчиков электрического тока – монополярных ионов АК. Кроме того, длина плато сокращается и увеличивается угол его наклона. Адсорбция АК на мембране приводит к изменению структуры поверхности и способствует уменьшению ее гидрофильности. В результате наблюдается увеличение вклада электроконвективного массопереноса, когда плотность тока выше i_{lim} .

Различие строения бокового радикала АК служит причиной особенностей в их массопереносе как через катионообменные, так и через анионообменные мембраны при ЭД смешанных растворов АК и минеральной соли. Максимальный массоперенос АК аланина наблюдаются ввиду его меньшего объема и наибольшей подвижности ионов среди рассматриваемых амфолитов. При этом значения потоков фенилаланина меньше, чем аланина (Рис.3.5). Это согласуется с литературными данными [144], в которых

указана большая подвижность АК аланина по сравнению с фениланином в фазе мембраны МК-40.

Минимальная подвижность ионов триптофана приводит к достижению минимальных значений ее потоков, а также к снижению i_{lim} , достигаемой на анионообменной мембране в растворе, содержащем данную АК, и определяемой по максимуму потока амфолита в зависимости от плотности тока.

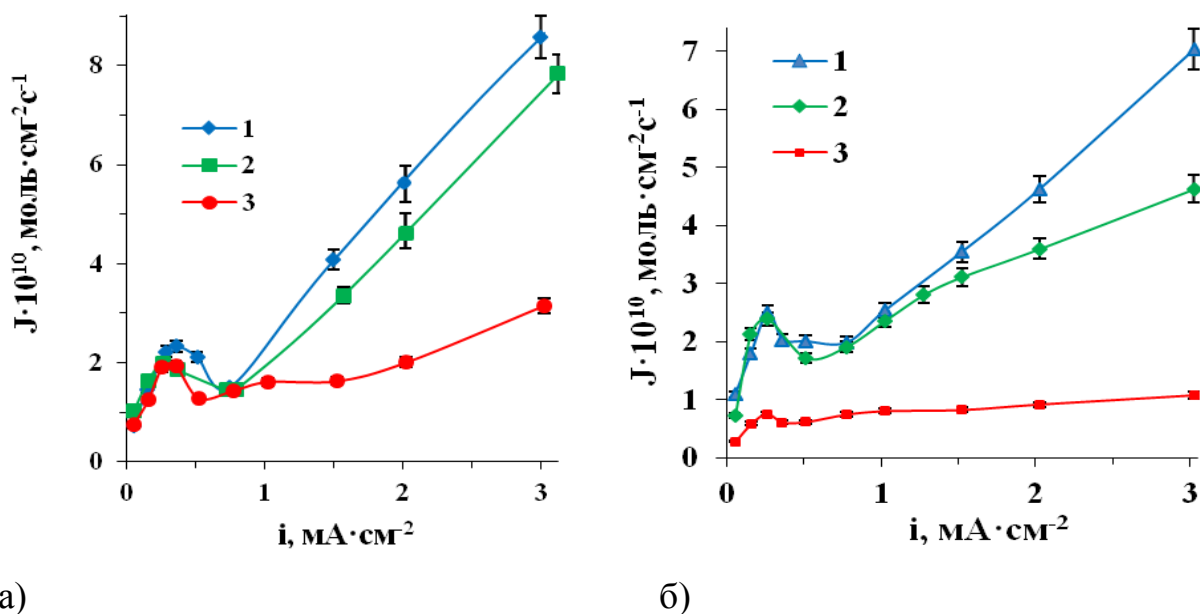


Рис.3.5 Зависимости потоков АК через мембрану: а) МА-41 б) МК-40 при ЭД раствора: Ala+NaCl (1), Phe+NaCl (2), Trp+NaCl (3) от плотности тока

Таким образом, гидрофобность и природа бокового радикала АК влияет на величины их потоков через ионообменные мембраны.

Значения i_{lim} по анионам, достигаемые на анионообменных мембранах, и по катионам на катионообменных мембранах, определяемые по максимуму на зависимости потока АК от плотности тока и первому перегибу вольт-амперных зависимостей мембран в растворах с концентрацией АК 0.02М и ниже, имеют различия в пределах погрешности эксперимента. Исключение составляет система, содержащая триптофан, в которой значение предельного тока на анионообменной мембране ниже по сравнению с другими исследуемыми системами.

Расчет теоретического значения i_{lim} проводили по конвективно-диффузионной модели согласно формуле 3.1 (уравнение Левека) [145], учитывающей все параметры электродиализного аппарата.

$$i_{lim} = 1.47 \frac{FDc_{in}}{h(\bar{t} - t)} \left(\frac{h^2 \bar{v}}{lD} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.1)$$

где l – длина канала обессоливания, c_{in} — концентрация электролита на входе в канал, h — расстояние между мембранами, \bar{v} – средняя линейная скорость течения жидкости, \bar{t} — число переноса противоионов в мембране, t – число переноса противоионов в растворе, D – коэффициент диффузии противоионов электролита.

Величины экспериментально измеренной ($i_{lim \text{ Exper}}$) и теоретически рассчитанной ($i_{lim \text{ Теор}}$) i_{lim} для анионообменной мембраны МА-41 и катионообменной мембраны МК-40 представлены в таблице 3.4

Табл. 3.4 Величины предельной диффузионной плотности тока для катионообменной и анионообменной мембран

NaCl (0.01M)	МК-40	МА-41
$i_{lim \text{ Теор}}, \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.17	0.35
$i_{lim \text{ Exper}}, \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.18±0.02	0.35±0.02

Транспорт ионов минеральной соли через ионообменные мембраны зависит от АК. Потоки анионов хлора в интенсивном токовом режиме в присутствии АК меньше, чем из раствора соли (рис.3.6). Такое снижение потоков вызвано конкурентным транспортом АК и анионов сильного электролита [146].

Кроме того, природа АК влияет на массоперенос ионов минеральной соли. Массоперенос ионов хлора через анионообменные мембраны в присутствии аланина максимально снижен в интенсивном токовом режиме из-за наибольших потоков данной АК из рассматриваемого ряда органических амфолитов через мембраны. В присутствии фенилаланина в растворе минимально снижаются потоки анионов минеральной соли. Ввиду

большого размера триптофана и его низкой подвижности, массоперенос анионов хлора меньше в присутствии этой АК, чем при сопряженном транспорте с фенилаланином. Максимальное влияние на величину потоков ионов хлора в интенсивном токовом режиме оказывает алифатическая АК.

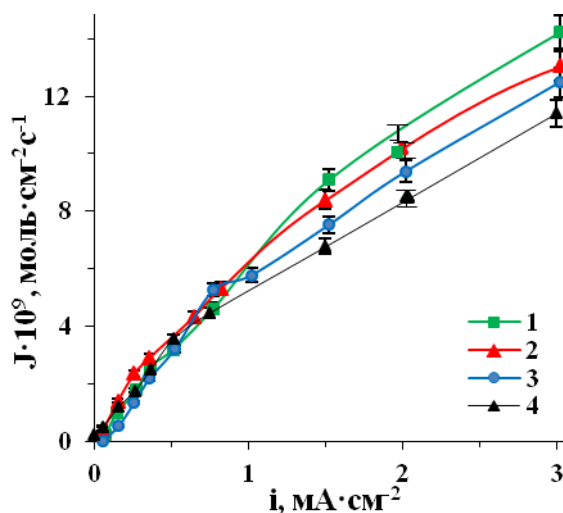


Рис.3.6 Зависимости потоков анионов хлора через анионообменные мембраны МА-41 от плотности тока при ЭД раствора: NaCl (1), Phe + NaCl (2), Trp + NaCl (3), Ala + NaCl (4)

Параметры деминерализации растворов АК зависят от значения pH раствора в секции обессоливания. Изменение pH раствора секции обессоливания в зависимости от плотности тока при ЭД смешанного раствора АК и минеральной соли (хлорида натрия) показано на рисунке 3.7.

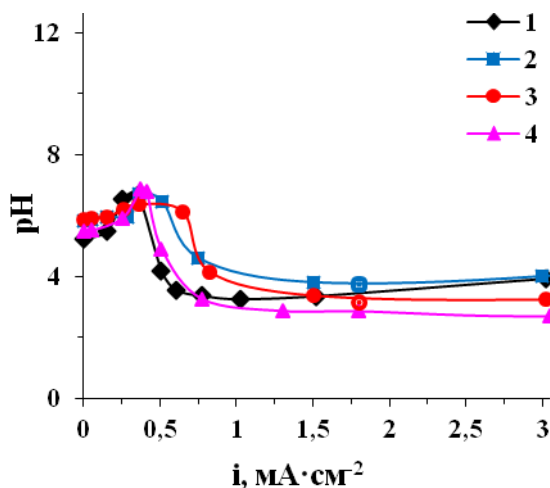
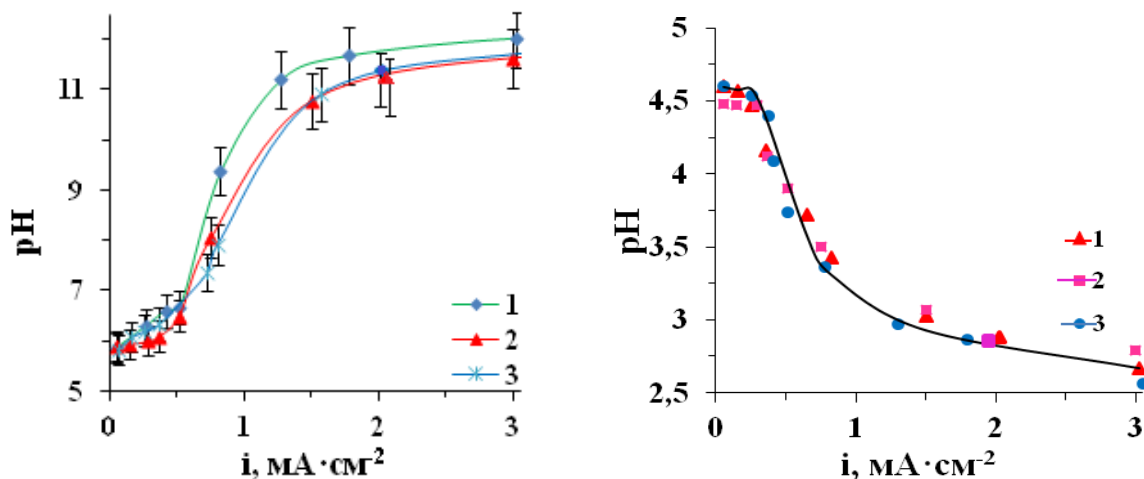


Рис.3.7 Зависимость pH растворов секции обессоливания от плотности тока при ЭД растворов: NaCl (1), Ala +NaCl (2), Phe +NaCl (3), Tyr +NaCl (4) с мембранами МА-41 и МК-40

При ЭД раствора АК в смеси с минеральной солью зависимость pH от плотности тока имеет небольшой максимум с дальнейшим снижением показателя кислотности среды раствора в интенсивном токовом режиме. Наличие максимума обусловлено одновременным достижением i_{lim} на катионообменной и анионообменной мембранах секции обессоливания и согласуется с различиями в подвижностях катиона и аниона минеральной соли в растворе [147]. Это может говорить о преобладающем влиянии на массоперенос подвижностей ионов в растворе, а не в фазе мембраны при ламинарном потоке жидкости и отсутствии перекрывания диффузионных пограничных слоев мембран. Согласно зависимостям pH от плотности тока, показанным на рисунке 3.7, потоки АК через катионообменную мембрану в интенсивных токовых режимах должны достигать более высоких значений, однако из-за наличия в системе ионов гидроксония, образующихся при разложении воды, наблюдается их конкурентный транспорт ввиду большей подвижности по сравнению с подвижностью катионов АК.

Для выяснения особенностей транспорта компонентов раствора при ЭД, а также для оценки величины i_{lim} другим методом с использованием

методики несимметричной концентрационной поляризации осуществлено сравнение изменений рН секций концентрирования со стороны анионообменной и катионообменной мембраны с ростом плотности тока в растворах АК с минеральной солью, которое показано на рисунке 3.8.



а)

б)

Рис. 3.8 Зависимость рН секций концентрирования со стороны мембраны а) МА-41; б) МК-40 при ЭД смешанного раствора: Тур + NaCl (1), Ala + NaCl (2), Phe + NaCl (3)

В работе рассмотрено изменение показателя кислотности среды растворов секций концентрирования от плотности тока при варьировании концентрации АК в исходном растворе (рис. 3.9 а). рН растворов секции концентрирования со стороны анионообменной мембраны МА-41 в диапазоне концентраций АК от 0.0025 М до 0.02 М в зависимости от плотности тока не изменяется. Дальнейшее увеличение концентрации АК приводит к смещению скачка рН растворов в сторону больших значений плотности тока. Максимально достигаемые значения рН с ростом исходной концентрации АК уменьшаются.

При увеличении концентрации АК выявлено уменьшение изменения рН растворов секции обессоливания (рис. 3.9 б) Это связано с концентрационной зависимостью буферной емкости раствора АК.

Сокращение изменения рН в растворах с большей концентрацией АК в камерах концентрирования связано с большей долей анионов АК, участвующих в переносе тока в интенсивном током режиме ЭД.

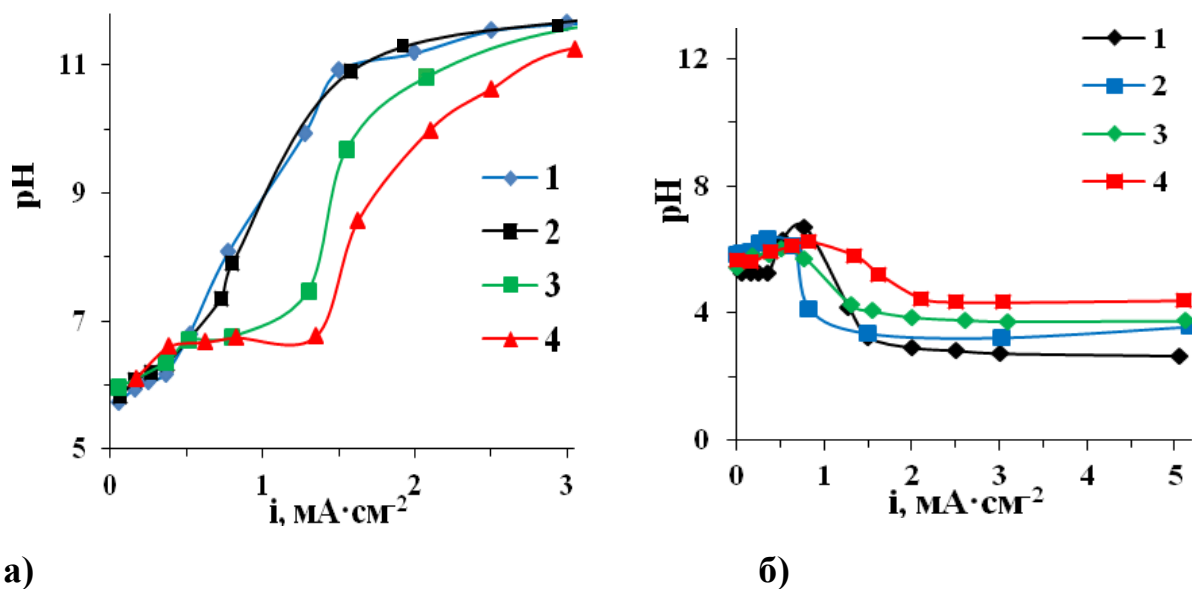


Рис.3.9 Зависимость рН растворов секций: а) концентрирования со стороны анионообменной мембраны МА-41; б) обессоливания от плотности тока при ЭД смешанного раствора Phe с концентрацией: 0.0025M (1), 0.02M (2), 0.05M (3), 0.1M (4) в смеси с NaCl (0.01M)

Значения предельного тока, определенные из ВАХ мембран соответствуют максимуму потока АК, наблюдаемому на зависимостях потока (J) от плотности тока, показанных выше. Снижение потоков АК в области действия барьерного эффекта соответствует участку плато ВАХ предельного тока. Это приводит к росту мембранного напряжения. При дальнейшем увеличении плотности тока уменьшению дефицита переносчиков тока способствует образование катионов и анионов АК. Значения i_{lim} , определенные из зависимостей потоков амфолита через ионообменные мембраны от плотности тока ($i_{lim}^{J(AK)}$), и значения плотности тока, при которых наблюдается изменение рН растворов секции концентрирования ($i_{lim}^{\Delta pH}$) сведены в таблицу 3.5

Табл. 3.5 Значения предельной плотности тока, достигаемой на МА-41 и МК-40, определенные различными способами

i_{lim} , мА/см ²	NaCl	Phe + NaCl	Ala + NaCl	Tyr + NaCl	Trp + NaCl
$i_{lim}^{J(AK)}$ на МК-40	-	0.21±0.02	0.21±0.02	0.21±0.02	0.21±0.02
$i_{lim}^{J(AK)}$ на МА-41	-	0.36±0.02	0.36±0.02	0.37±0.02	0.30±0.02
$i_{lim}^{\Delta pH}$ 5 камера	0.23±0.05	0.25±0.05	0.25±0.05	0.25±0.05	0.25±0.05
$i_{lim}^{\Delta pH}$ 3 камера	0.38±0.05	0.50±0.05	0.49±0.05	0.51±0.05	0.45±0.05

Анализ собранных данных, представленных в таблице 3.5, позволяет выявить ряд особенностей. Величины i_{lim} , определенные по резкому изменению рН растворов секции концентрирования в зависимости от плотности тока, больше, чем i_{lim} , оцененные по ВАХ мембран и по зависимостям потоков АК от плотности тока. Кроме того, скачок рН растворов секций концентрирования в смешанных растворах АК и минеральной соли наблюдается при больших значениях плотности тока, чем в растворе минеральной соли. Ионы гидроксила и гидроксония, образующиеся при диссоциации воды на межфазной границе участвуют в протолитических реакциях с АК, и рН в камерах концентрирования изменяется с запаздыванием.

Природа АК не сказывается на зависимостях показателя кислотности среды растворов секций концентрирования и обессоливания от плотности тока при ЭД растворов, содержащих исследуемые алифатические и ароматические АК. Однако при увеличении концентрации органического амфолита изменение рН растворов секции обессоливания уменьшается. Это позволяет снизить потоки АК через мембраны ввиду близости рН растворов к рI АК. При этом показано, что природа бокового радикала АК оказывает значимое влияние, как на транспортные характеристики, так и на ВАХ ионообменных мембран при ЭД смешанных растворов АК с минеральными ионами.

3.2 Влияние типа ионообменной мембраны на вольт-амперные характеристики, массоперенос аминокислоты и ионов минеральной соли

Выбор ионообменных мембран, применяемых для деминерализации растворов аминокислот методом ЭД, имеет большое значение, так как строение мембраны, тип ионогенных групп и полимерной матрицы обуславливают ее характеристики. В работе осуществлена попытка определения влияния таких факторов. Рассмотрены гетерогенные среднеосновные анионообменные мембраны МА-40, большая доля функциональных групп которых представлена вторичными и третичными аминами, и высокоосновные мембраны МА-41, АМ-РАД, содержащие группы четвертичного аммониевого основания. В работе также применялись анионообменные мембраны АМТ, в структуре которых отсутствует полиэтиленовый наполнитель, для выявления различий поведения гетерогенных и гомогенных анионообменных мембран, имеющих сходное строение полимерной матрицы и одинаковые функциональные группы. Проведено сравнение гетерогенных катионообменных мембран СМ-РАД и МК-40, а также гомогенной мембраны СМТ с сильнокислотными функциональными сульфогруппами. При ЭД раствора Тург ($C_0=0.0025M$), Phe, Ala или Trp ($C_0=0.02M$) и хлорида натрия ($C_0=0.01M$) зарегистрированы вольт-амперные зависимости для анионообменных мембран, строение которых различается.

В соответствии с рядом каталитической активности функциональных групп по отношению к диссоциации воды наблюдается увеличение длины участка i_{lim} с ростом их каталитической активности [83, 85, 86].

Максимальная длина плато вольт-амперной кривой среди рассмотренных анионообменных мембран – у МА-40 (рис.3.10). Это вызвано каталитической активностью вторичных и третичных аминогрупп мембраны, которая больше, чем четвертичных аммониевых оснований мембраны АМТ, МА-41 и АМ-РАД, доля вторичных и третичных аминогрупп у которых

существенно ниже. Меньшая длина плато вольт-амперной зависимости характерна для мембраны АМТ, так как поверхность этой мембраны обладает высокой однородностью, а доля проводящей поверхности из-за отсутствия полиэтиленового наполнителя больше, чем у гетерогенных аналогов. Большая длина плато i_{lim} ВАХ мембраны АМ-РАD по сравнению с мембраной МА-41 достигается из-за большей доли вторичных и третичных аминогрупп. В структуре мембраны АМ-РАD содержится ионообменник, отличающийся большей степенью дисперсности. Размер частиц ионообменника мембраны чешского производства (10-12 мкм) меньше, чем для мембран МА-40 и МА-41 (30-40 мкм). [62, 148]. На рисунке 3.10 изображены ВАХ исследуемых анионообменных мембран в приведенных координатах $i/i_{limTeor}(U')$. Величина приведенного мембранного напряжения определяется согласно формуле 3.2.

$$U' = U_m - iR', \quad (3.2)$$

где U_m – общее регистрируемое напряжение на мембране, i – плотность тока, при которой фиксируется значение напряжения, R' – эффективное сопротивление мембраны, включающее омическое сопротивление пространства между измерительными электродными зондами, сопротивление межфазных границ мембрана – раствор секций концентрирования и обессоливания.

Касательная, проведенная к омическому участку ВАХ мембраны в координатах $(i(U/i))$, пересекает ось ординат в точке, соответствующей эффективному сопротивлению. Анализ ВАХ, полученных в приведенных координатах, позволяет учитывать сопротивление мембран и ошибки измерения, связанные с их заменой.

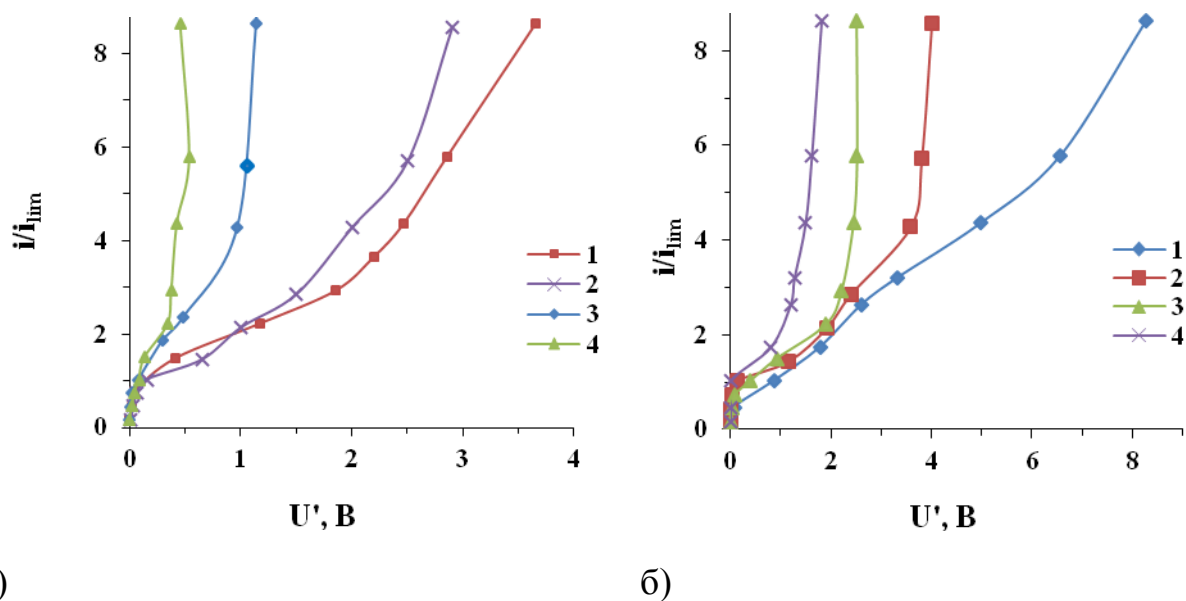


Рис. 3.10 ВАХ анионообменных мембран: МА-40 (1), АМ-PAD (2), МА-41 (3), АМТ (4), при ЭД раствора а) Phe + NaCl, б) Trp + NaCl в координатах $i/i_{lim}(U')$

Значимых различий в ВАХ катионообменных мембран СМТ, СМ-PAD, МК-40 в исследуемых системах не фиксируется.

Так как сульфогруппы обладают меньшей каталитической активностью по отношению к диссоциации воды, чем вторичные и третичные аминогруппы мембраны МА-40 длина плато ВАХ катионообменных мембран меньше, чем для МА-40, однако больше, чем длина участка i_{lim} ВАХ мембран МА-41, АМТ, АМ-PAD.

Различия в каталитической активности ионогенных групп мембран, строении, толщине мембраны отражаются на транспорте АК через мембраны. При использовании мембран МА-40 высокая интенсивность генерации ионов гидроксония и гидроксила обуславливает наибольшие достигаемые значения потоков АК при действии эффекта облегченной миграции, чем через все остальные анионообменные мембраны (рис.3.11). Потоки через мембраны МА-41 и АМ-PAD из-за наименьшей интенсивности реакции образования ионов OH^- и H_3O^+ на границе раздела фаз мембран – раствор в данном случае при интенсивном токовом режиме минимальные

среди рассматриваемых анионообменных мембран. Потoki АК через мембрану с высокой проницаемостью АМТ больше, чем через исследуемые гетерогенные аналоги.

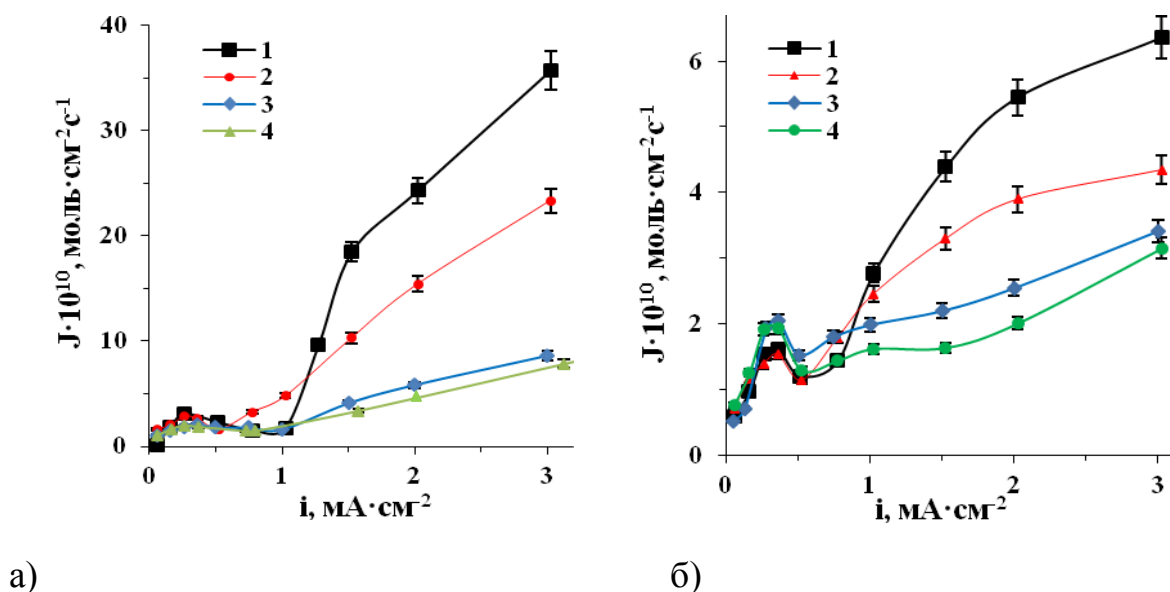


Рис.3.11 Зависимости потоков АК через анионообменные мембраны: МА-40 (1), АМТ (2), АМ-РАD (3), МА-41 (4) при ЭД раствора: а) Phe + NaCl, б) Trp+NaCl

Транспорт исследуемых ароматических АК Тур, Phe, а также гетероциклической Trp и АК Ala через гомогенные катионообменные мембраны также больше потоков АК через гетерогенные катионообменные мембраны, так как проницаемость этих мембран меньше, чем гомогенной мембраны (рис. 3.12).

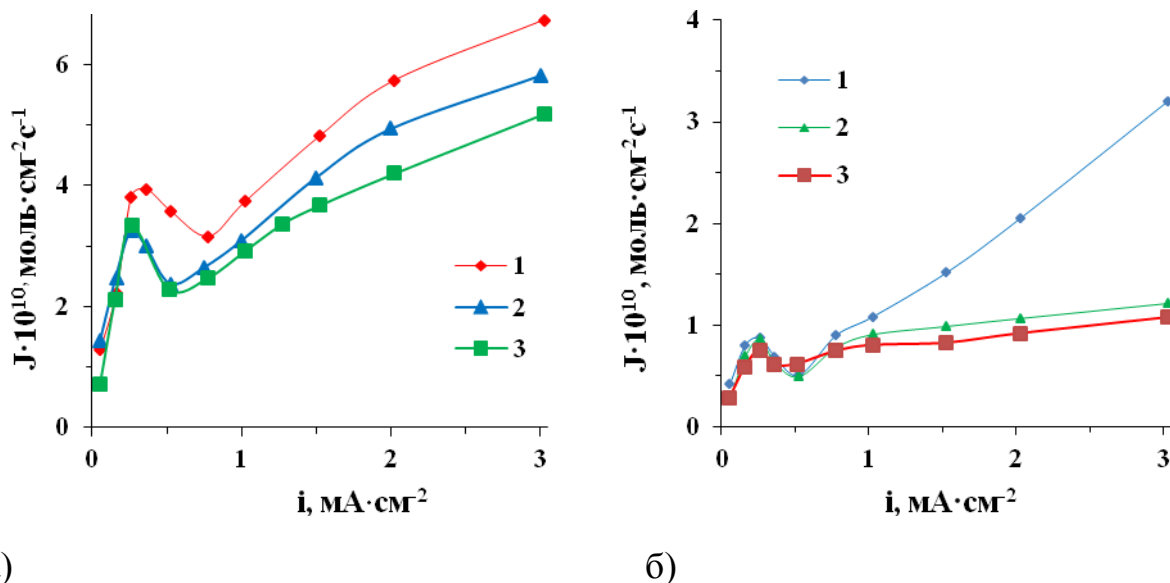


Рис.3.12 Зависимости потоков АК через катионообменные мембраны: СМТ (1), СМ-PAD (2), МК-40 (3), от плотности тока при ЭД раствора: а) Phe + NaCl, б) Trp + NaCl

Контроль изменений pH секции концентрирования при ЭД растворов АК и хлорида натрия с различными анионообменными мембранами обнаруживает, что тип ионогенных групп мембраны влияет на интенсивность протекания реакции разложения воды (рис.3.13 а). Для мембран АМТ скачок pH в растворе камеры концентрирования происходит при минимальных значениях плотности тока ввиду большей доли проводящей поверхности и ее меньшей шероховатости по сравнению с гетерогенной мембранной. Для мембран МА-41 и АМ-PAD начало защелачивания раствора проявляется при промежуточных значениях плотности тока. Защелачивание раствора секции концентрирования со стороны мембраны МА-40 происходит при больших значениях плотности тока, так как доля проводящей поверхности [18, 149], доля макропор МА-40 ($2.2 \pm 0.3\%$) меньше, чем в МА-41 ($3.4 \pm 0.2\%$) [150]. В результате начало резкого роста pH фиксируется для мембраны МА-40 при большей плотности тока при ЭД смешанных растворов АК и минеральной соли из-за снижения интенсивности диссоциации воды ввиду заполнения

меньших по диаметру пор мембраны АК. Блокировка функциональных групп мембраны АК, находящейся в порах мембраны, обнаружена в работе [151].

При сравнении изменений рН секции концентрирования со стороны мембраны МА-40 с ростом плотности тока при ЭД раствора NaCl и раствора, содержащего минеральную соль и Phe, выявлено (рис. 3.13 б), что разложение воды, протекающее на границе раздела фазы мембраны и раствора NaCl, начинается при меньших величинах плотности тока.

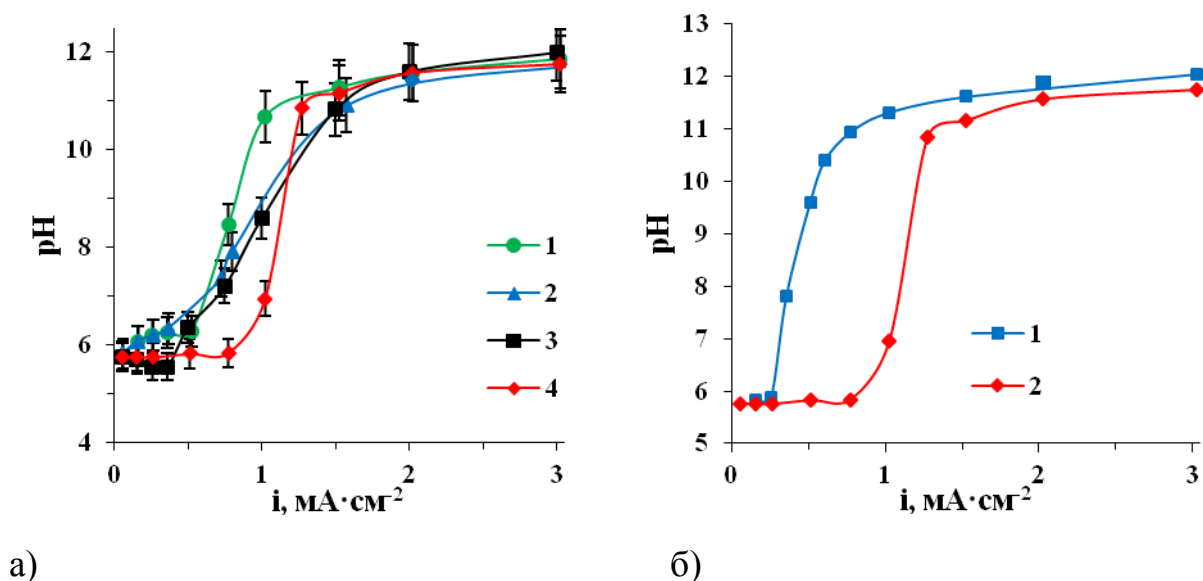


Рис.3.13 Зависимости рН (i) секции концентрирования 3: а) при использовании различных мембран: АМТ (1), МА-41 (2), АМ-РАD (3), МА-40 (4) в растворе Phe + NaCl; б) при использовании мембраны МА-40 в растворе: NaCl (1), Phe + NaCl (2)

На зависимостях рН растворов секции обессоливания от плотности тока максимальный скачок рН наблюдается при работе с мембраной чешского производства марки АМ-РАD из-за высокой степени дисперсности ионообменника [62] и с мембраной АМТ из-за большей доли функциональных групп на поверхности мембраны по сравнению с гетерогенными аналогами. Различий в изменении рН растворов секций концентрирования со стороны катионообменных мембран не зафиксировано.

Применение различных типов ионообменных мембран при ЭД приводит к изменению параметров, характеризующих эффективность

процесса. Различия в строении, толщине мембран, типе их функциональных групп отражаются на транспортных, а также вольт-амперных характеристиках мембран и зависимостях $\rho_{H(i)}$. При ЭД растворов, содержащих АК, с применением ионообменных мембран, у которых высокая каталитическая активность функциональных групп, увеличивается длина участка i_{lim} ВАХ, значения потоков АК. Существенное влияние АК проявляется при применении анионообменных мембран МА-40, каталитическое действие функциональных групп которых снижется при работе с раствором аминокислоты.

3.3 Влияние различных минеральных ионов на вольт-амперные характеристики мембран и потоки аминокислот через мембраны в смешанных растворах

Взаимное влияние компонентов водного раствора АК – минеральная соль при ЭД оценивается в данной работе на основе анализа характеристик ионообменных мембран, а также изучения зависимостей рН растворов от плотности тока.

В работе рассмотрено влияние типа гидратации катионов и анионов, их радиуса, подвижности на особенности транспорта АК при ЭД растворов Phe, Ala, Trp с концентрацией 0.02М и Tyr (0.0025М) в смеси с одной из минеральных солей: NaCl, KCl, LiCl, NaBr, NaF с концентрацией 0.01М. Для практических целей представляет интерес исследование деминерализации смешанного раствора АК и хлорида аммония, подверженного гидролизу, применение которого целесообразно при микробиологическом синтезе АК. Поэтому в работе исследованы транспортные и электрохимические характеристики ионообменных мембран в растворе органического амфолита, содержащего хлорид аммония (0.01М).

ВАХ катионообменных мембран при ЭД растворов АК и минеральных солей, отличающихся катионом, различны по длине плато. Известно, что с увеличением радиуса гидратированного иона наблюдается больший вклад электроконвекции в массоперенос при интенсивном токовом режиме [59, 76, 77]. Это приводит к сокращению мембранного напряжения за счет большего перемешивания раствора и большего количества АК, вовлекаемого в процесс перемешивания, способствующего интенсификации массопереноса. В результате наибольший вклад электроконвекции соответствует системе, содержащей ионы лития, минимальный – для раствора, содержащего АК и хлорид аммония. Длина участка плато ВАХ катионообменных мембран в растворе хлорида натрия меньше, чем в растворе хлорида калия. Для более точного выявления величины i_{lim} , а также длины плато ВАХ мембраны построены в координатах Кована – Брауна [152] (рис. 3.146).

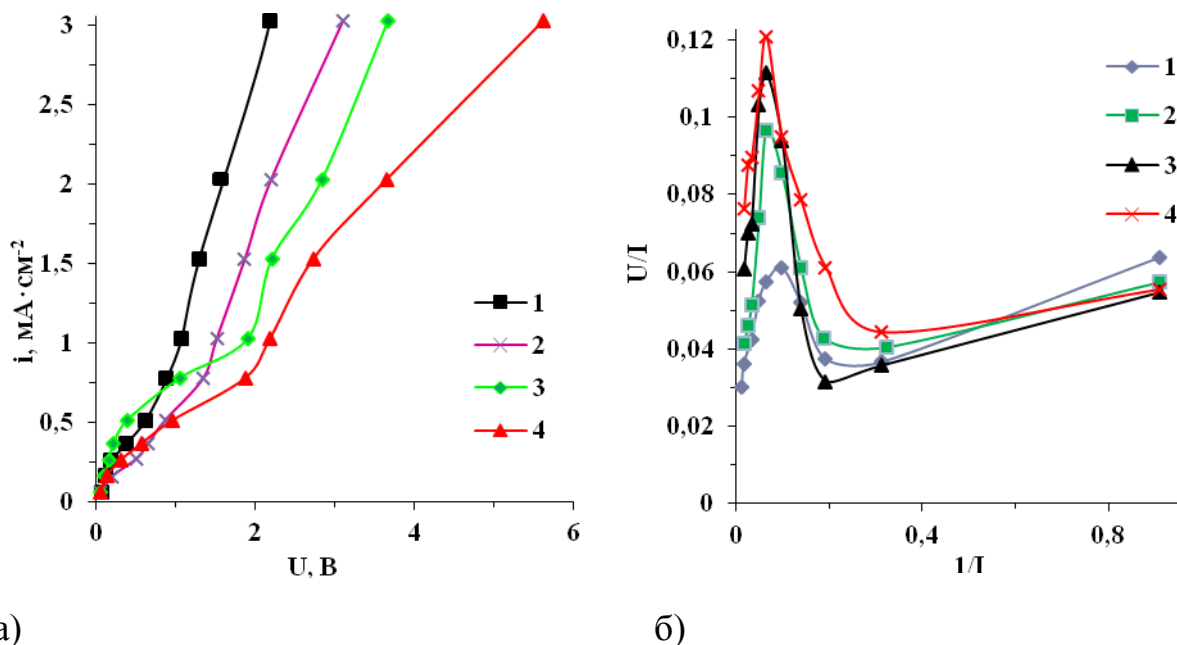


Рис.3.14 ВАХ мембраны МК-40: а) в координатах $i(U)$; б) в координатах Кована – Брауна при ЭД раствора Phe в смеси с: LiCl (1), NaCl (2), KCl (3), NH₄Cl (4)

Различия в гидратации катионов минеральной соли отражаются на влагосодержании мембраны МК-40 (рис.3.15) после сорбции из смешанных растворов Phe и минеральной соли. При большей величине энергии гидратации катионов соли наблюдается большее влагосодержание мембраны. Ряд гидратации ионообменной мембраны в смешанных формах коррелирует с рядом гидратации мембраны, полученной после сорбции различных катионов из индивидуальных растворов минеральных солей [7].

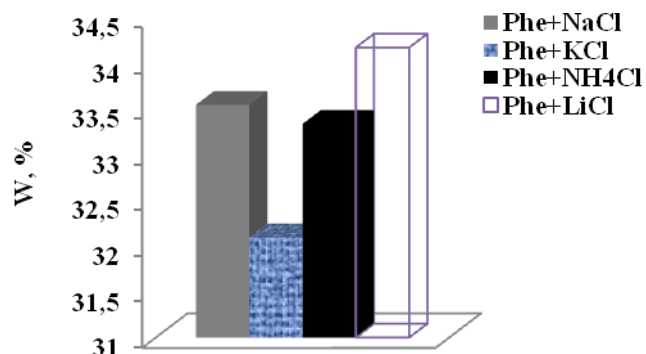


Рис. 3.15 Влагосодержание мембраны МК-40 после сорбции АК и катионов минеральной соли из смешанного раствора

Для обнаружения влияния ионов минеральной соли на потоки органического амфолита проведен сравнительный анализ массопереноса АК через мембрану МК-40 от плотности тока из ее индивидуального раствора и в присутствии ионов минеральной соли.

Потоки АК из индивидуального раствора меньше ее массопереноса в присутствии катионов минеральной соли ввиду сопряженного транспорта катиона соли и АК. Для ароматической АК не наблюдается электромиграционной составляющей переноса через катионообменную мембрану: из ее индивидуального раствора фиксируется только диффузионный поток [153]. При ЭД раствора ароматической АК и минеральной соли также осуществляется сопряженный массоперенос амфолита и катионов соли. При этом потоки ароматических АК имеют традиционную для амфолита форму с максимумом.

Влияние природы катионов минеральной соли на транспорт амфолита через катионообменную мембрану при различных значениях плотности тока обнаружен при ЭД растворов АК и минеральных солей, отличающихся катионами (рис. 3.16).

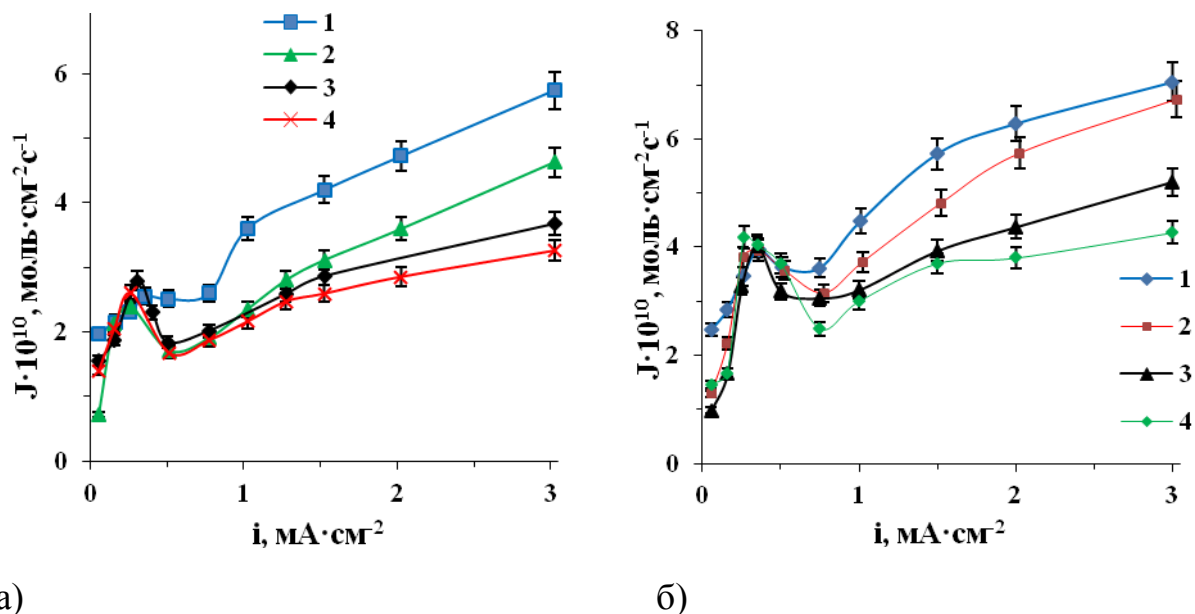


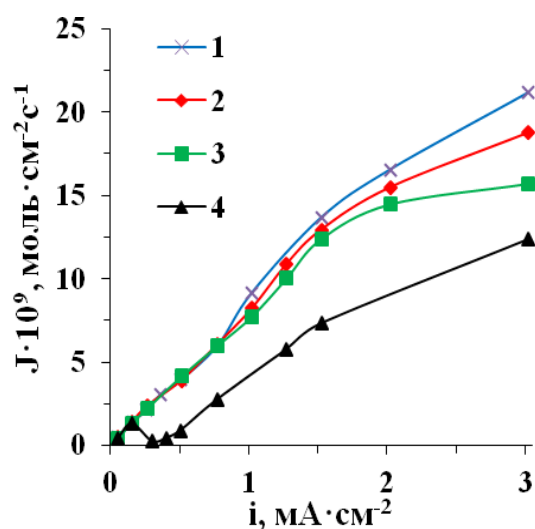
Рис.3.16 Зависимости потоков АК через мембраны: а) МК-40 и б) СМТ от плотности тока при ЭД смешного раствора Phe в смеси с: LiCl (1), NaCl (2), NH₄Cl (3), KCl (4)

Выявлено, что с ростом величины энергии гидратации катионов минеральной соли наблюдается большие потоки АК при плотностях тока выше i_{lim} . Данный факт может быть объяснен увеличением количества АК, входящей в гидратную сферу катионов минеральной соли с положительной энергией гидратации и переносимой с ними через катионообменную мембрану [104]. Отрицательная гидратация ионов калия приводит к наименьшим значениям потоков АК с этим ионом при высоких плотностях тока.

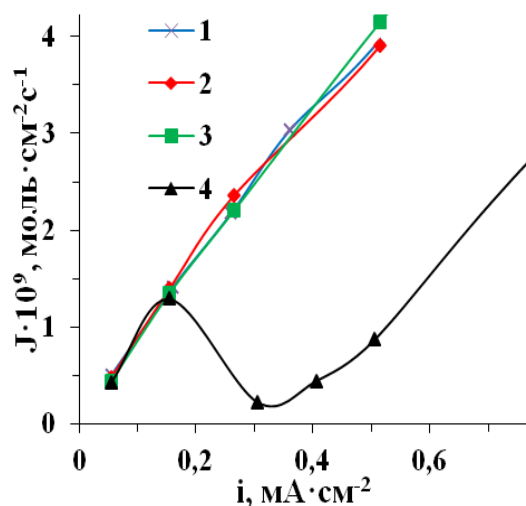
Потоки ионов сильного электролита коррелируют с рядом селективности сильнокислотного катионообменника, из которого изготавливаются катионообменные мембраны, по отношению к катионам минеральной соли (рис. 3.17 а). Селективность мембраны увеличивается в ряду: $\text{NH}_4^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ [154].

Потоки ионов калия достигают максимальных значений. Массоперенос ионов лития меньше потоков ионов натрия. Транспорт катионов аммония ограничен максимально сильно в запредельных условиях ЭД при отделении

АК от минеральной соли. Кроме того, массоперенос ионов аммония отличает наличие минимума потоков под влиянием барьерного эффекта, который наблюдается после достижения i_{lim} . При ЭД растворов, содержащих хлорид аммония, в процессе протекания гидролиза образуются дополнительные ионы гидроксония, конкурирующий массоперенос которых через катионообменную мембрану обуславливает меньшие величины потоков катионов этой соли. Особое поведение ионов аммония также обнаружено в работах [155-157]. Значимых различий в потоках катионов лития, аммония, калия и натрия из раствора, содержащего АК, при плотностях тока меньших i_{lim} не зафиксировано (рис. 3.17 б)



а)



б)

Рис.3.17 Зависимости потоков катионов минеральной соли через мембрану МК-40 от плотности тока при ЭД раствора Phe в смеси с KCl (1), NaCl (2), LiCl (3), NH₄Cl (4) а) в широком диапазоне плотностей тока; б) при низких токах

Различия в величине энергии гидратации катионов минеральной соли также отражаются на емкости катионообменной мембраны по АК. В работе определены величины полной емкости мембраны МК-40 после сорбции ионов из смешанного раствора ароматической АК Phe (0.02M) и одной из

минеральных солей NaCl, KCl, LiCl, NH₄Cl с концентрацией 0.01M, которые представлены на диаграмме (рис.3.18).

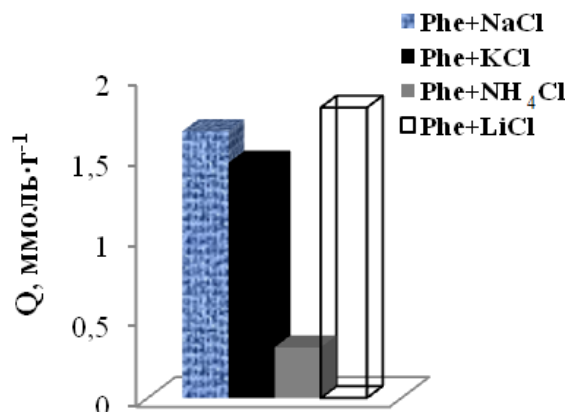


Рис. 3.18 ПЕ мембраны МК-40 по Phe после сорбции из раствора АК и минеральной соли

Полная емкость мембраны МК-40 по АК максимальна при ее сорбции из раствора, содержащего катионы Li⁺, гидродинамический радиус которых максимален среди рассмотренных катионов соли. Наименьшее значение полной емкости мембраны по Phe наблюдается в присутствии NH₄Cl. Емкость мембраны по фенилаланину при совместном поглощении с ионами натрия больше, чем с ионами калия.

Длина участка плато ВАХ мембраны МК-40 в растворе АК и одной из минеральных солей, отличающихся катионом соли, коррелирует с величинами полной емкости мембраны по АК после сорбции из смешанного раствора Phe и минеральной соли. При большем радиусе гидратированного катиона соли, который содержится в смешанном растворе, наблюдается большая емкость мембраны по АК и обнаруживается наибольшее сокращение мембранного напряжения.

В работе исследовано изменение pH растворов в камере концентрирования со стороны мембраны МК-40 с ростом плотности тока при ЭД раствора органического амфолита и сильного электролита, катионы которых отличны (рис.3.19).

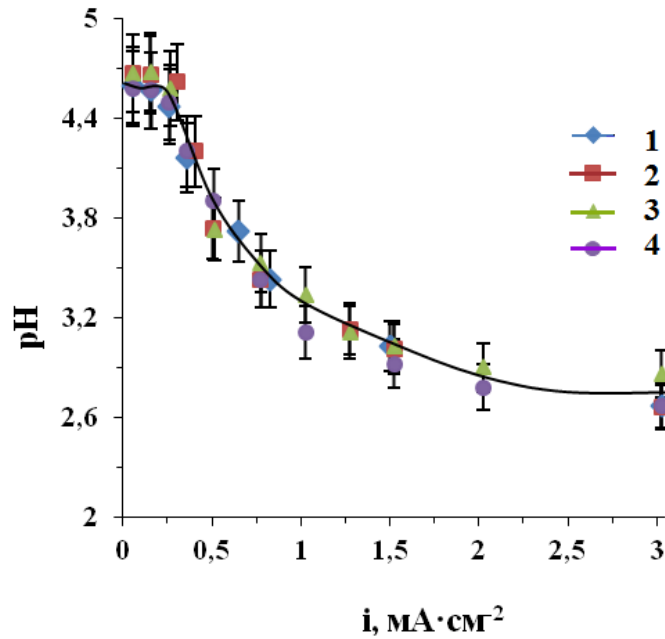


Рис.3.19 Зависимость pH растворов секций концентрирования со стороны мембраны МК-40 при ЭД раствора Phe в смеси с NaCl (1), NH₄Cl (2), KCl (3), LiCl (4)

Природа катиона минеральной соли изменяет вид зависимости pH(i) растворов в секции деионизации при электродиализе растворов, содержащих аминокислоту и соли, катионы которых отличны (рис.3.20).

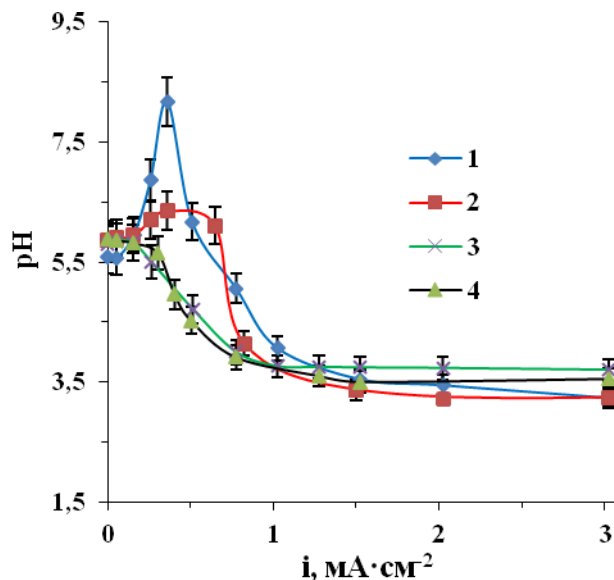


Рис.3.20 Зависимость pH растворов секции деионизации при ЭД растворов Phe в смеси с: LiCl (1), NaCl (2), KCl (3), NH₄Cl (4) в системе с мембранами МК-40 и МА-40

За счет различия в величине i_{lim} , достигаемой на катионообменной и анионообменной мембране, из-за большей подвижности ионов хлора в растворе по сравнению со всеми катионами солей, исследуемых в работе, зависимость $pH(i)$ имеет максимум. Причем, в ряду $NH_4^+ \approx K^+ > Na^+ > Li^+$ подвижности катионов [147] в растворе уменьшаются и различие подвижности катиона и аниона соответствующей соли становится больше. В растворах, содержащих хлорид аммония, гидролиз по катиону оказывает влияние на изменение pH растворов секции обессоливания при плотностях тока ниже предельной, что выражается в отсутствии максимума на зависимости $pH(i)$. Наблюдается наибольший скачок pH в секции обессоливания при ЭД раствора, содержащего АК и хлорид лития. Изменение pH раствора секции обессоливания при ЭД растворов АК и хлорида калия или хлорида аммония достигает близких и минимальных значений среди рассматриваемых катионов минеральной соли.

Изучены электрохимические характеристики анионообменных мембран в смешанных растворах АК и различных галогенидов натрия.

Для ВАХ мембран МА-41, полученных в процессе ЭД растворов АК – галогенид натрия, наблюдается меньшая длина плато в растворе, содержащем Cl^- , чем в растворе с Br^- ионами (рис.3.21).

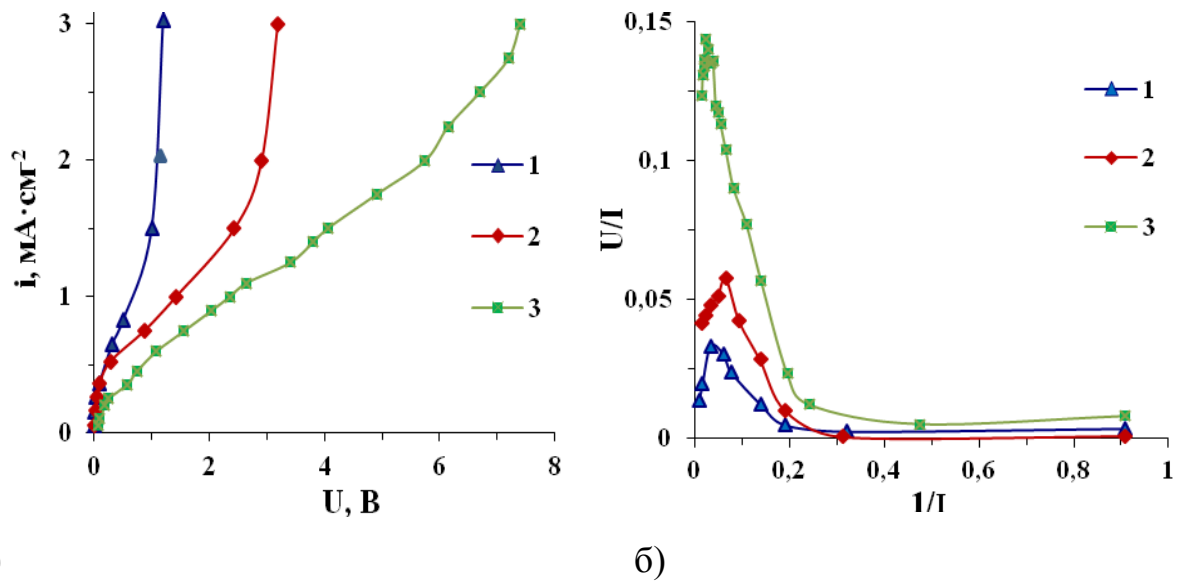
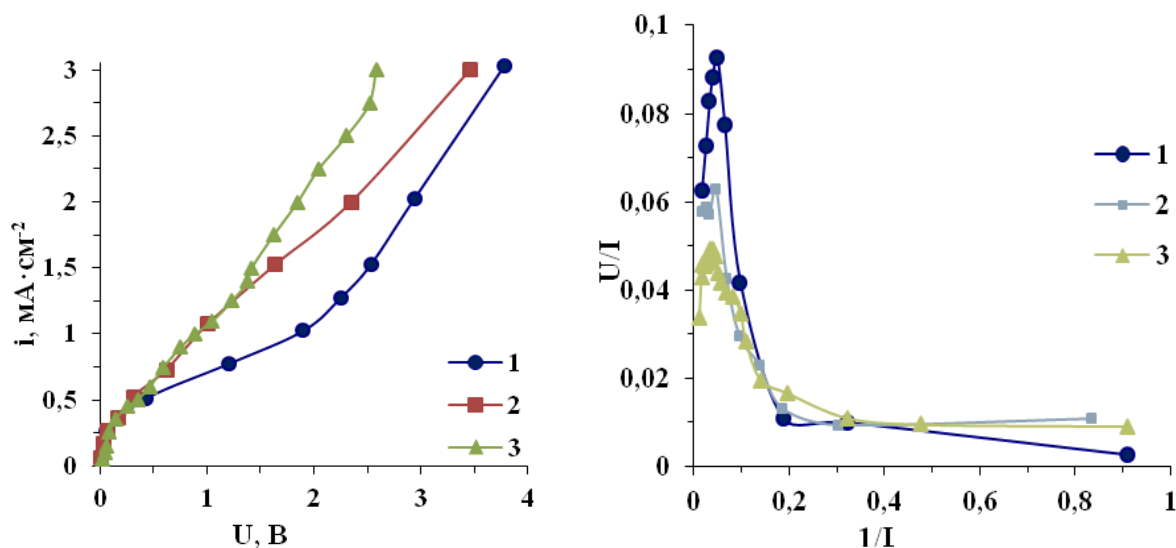


Рис. 3.21 ВАХ мембраны МА-41: а) в координатах $i(U)$, б) в координатах Кована-Брауна при ЭД раствора Phe в смеси с NaCl (1), NaF (2), NaBr (3)

Сравнительный анализ ВАХ мембран МА-40 при ЭД растворов ароматических АК, а также алифатической в смеси с минеральной солью (NaCl или NaBr) указывает на большее мембранное напряжение в растворе АК – NaCl, чем в смешанном растворе АК и NaBr (рис.3.22). Согласно литературным данным [130] подвижности хлорид- и бромид-ионов в фазе высокоосновной мембраны и мембраны средней основности изменяются антибатно. При большей подвижности аниона соли наблюдается большее мембранное напряжение. Длина участка i_{lim} ВАХ мембран МА-41 (рис.3.21) и МА-40 (рис.3.22) в растворе АК в смеси с NaF, занимает промежуточное положение. Ввиду наименьшей подвижности ионов фтора в растворе среди рассматриваемых галогенид-ионов, а также его высокой электроотрицательности, в кислой среде образуются межмолекулярные водородные связи, которые могут служить причиной особенностей параметров ВАХ мембраны.



а)

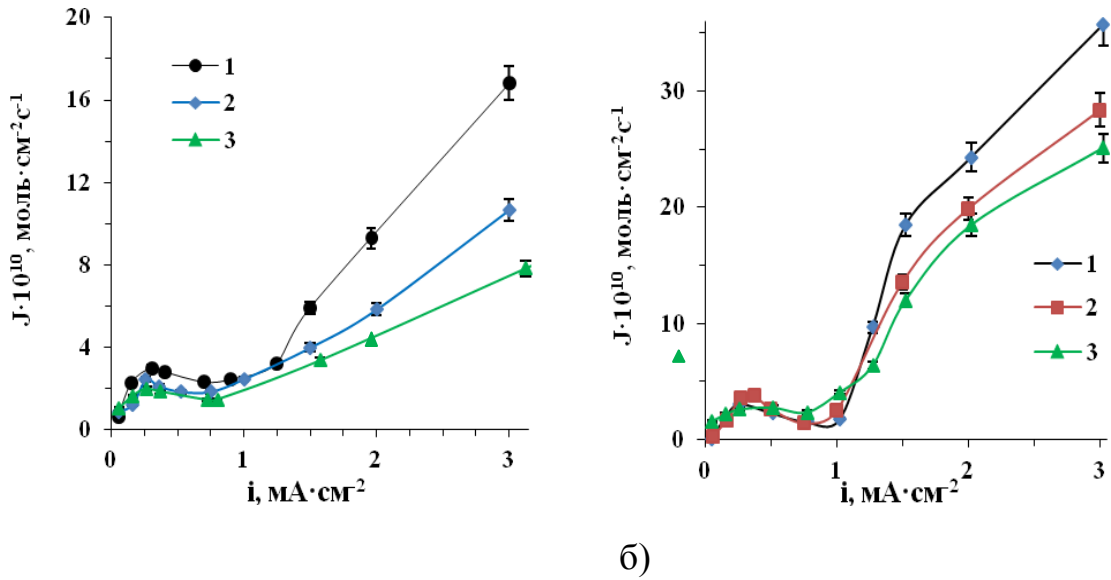
б)

Рис.3.22 ВАХ мембраны МА-40: а) в координатах i (U), б) в координатах Кована-Брауна при ЭД раствора Phe в смеси с: NaCl (1), NaF (2), NaBr (3)

Различия ВАХ мембран в растворах минеральной соли сильно зависят от природы ионов минеральной соли и сохраняются как для катионообменных так и анионообменных мембран в растворах исследуемого сильного электролита и амфолита.

В работе установлено влияние природы аниона минеральной соли на потоки АК, а также выявлены особенности их совместного транспорта при ЭД растворов АК и минеральной соли с мембранами МА-41 и МК-40, а также МА-40 и МК-40.

При сопоставлении потоков АК в присутствии различных анионов минеральной соли через мембрану МА-41 (рис.3.23 а) выявлен большой массоперенос амфолита из раствора, содержащего анионы брома в запредельных условиях ЭД по сравнению с потоками в присутствии ионов хлора. Это может быть вызвано большим конкурентным транспортом АК с анионами хлора. Однако в исследуемых растворах с мембраной МА-40 выявлена противоположная зависимость (Рис. 3.23 б). Значения потоков АК через МА-40 и МА-41 в присутствии фторид-анионов занимают промежуточное положение в интенсивном токовом режиме.

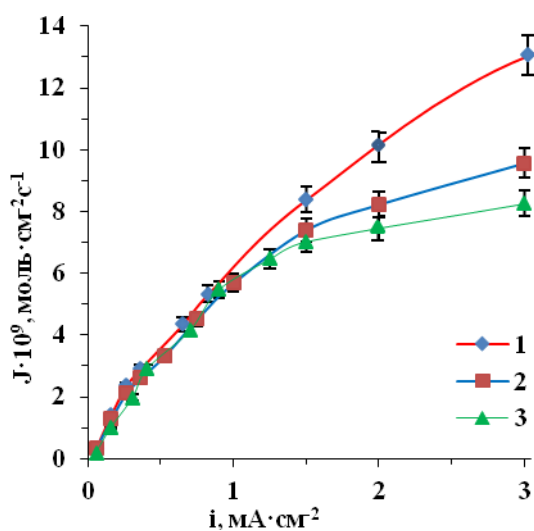


а)

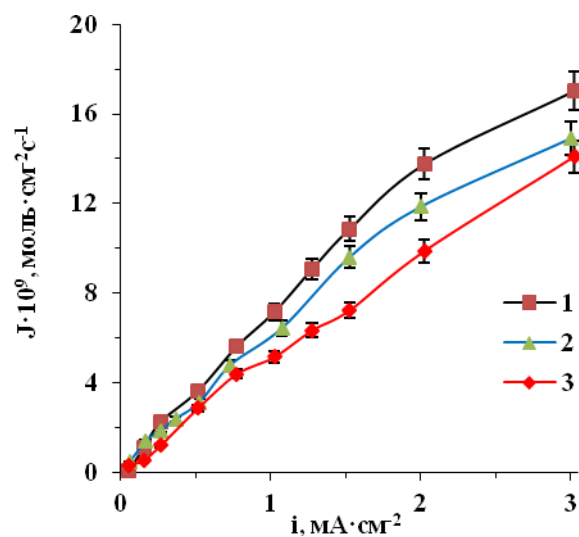
б)

Рис. 3.23 Зависимости потоков АК через мембрану МА-41 (а) от плотности тока при ЭД раствора Phe в смеси с NaBr (1), NaF (2), NaCl (3); МА-40 (б) от плотности тока при ЭД раствора Phe в смеси с NaCl (1), NaF (2), NaBr (3)

В данной работе проведен сравнительный анализ потоков галогенид-анионов через анионообменные мембраны с различными функциональными группами. Массоперенос анионов брома, фтора, хлора из смешанного раствора АК и минеральной соли через мембраны МА-41 и МА-40, полученные при ЭД, приведены на рисунке 3.24.



а)



б)

Рис. 3.24 Зависимости потоков анионов минеральной соли через мембрану МА-41(а), МА-40 (б) от плотности тока при ЭД смешанного раствора Phe: (а) с NaCl (1), NaF (2), NaBr (3); (б) с NaBr (1), NaF (2), NaCl (3)

Необходимо отметить, что при ЭД растворов ароматической АК и минеральной соли величины потоков анионов Cl^- и Br^- через анионообменную мембрану коррелируют с рядами селективности по отношению к этим анионам [154]. При большей селективности анионообменника, из которого изготовлена мембрана, к аниону соли наблюдаются его большие потоки через мембрану в интенсивном токовом режиме. Так, для МА-41: $J(\text{Br}^-) < J(\text{Cl}^-)$, для МА-40: $J(\text{Br}^-) > J(\text{Cl}^-)$. Специфические свойства ионов фтора могут служить причиной особенностей массопереноса этих ионов, а также массопереноса органического амфолита в их присутствии через анионообменные мембраны.

В интенсивном токовом режиме увеличение потока минерального аниона независимо от типа ионообменной мембраны, через которую осуществляется транспорт, сопровождается снижением потока АК из-за их конкурентного транспорта.

Влияние природы аниона минеральной соли на изменения рН растворов секций концентрирования не зафиксировано при оценке

зависимостей pH растворов секции концентрирования со стороны мембраны МА-41 от плотности тока.

Однако наблюдаются различия в зависимостях показателя кислотности среды растворов секции обессоливания от плотности тока при деминерализации растворов АК и минеральной соли, показанные на рисунке 3.25. За счет большей разницы в подвижностях катионов натрия и анионов брома в растворе и в фазе мембран МК-40 и МА-40 соответственно [130, 147], а также различия в величине предельного тока, достигаемого на катионообменной и анионообменной мембране, наблюдается большее защелачивание раствора секции обессоливания при плотности тока ниже i_{lim} в случае ЭД раствора бромида натрия и АК.

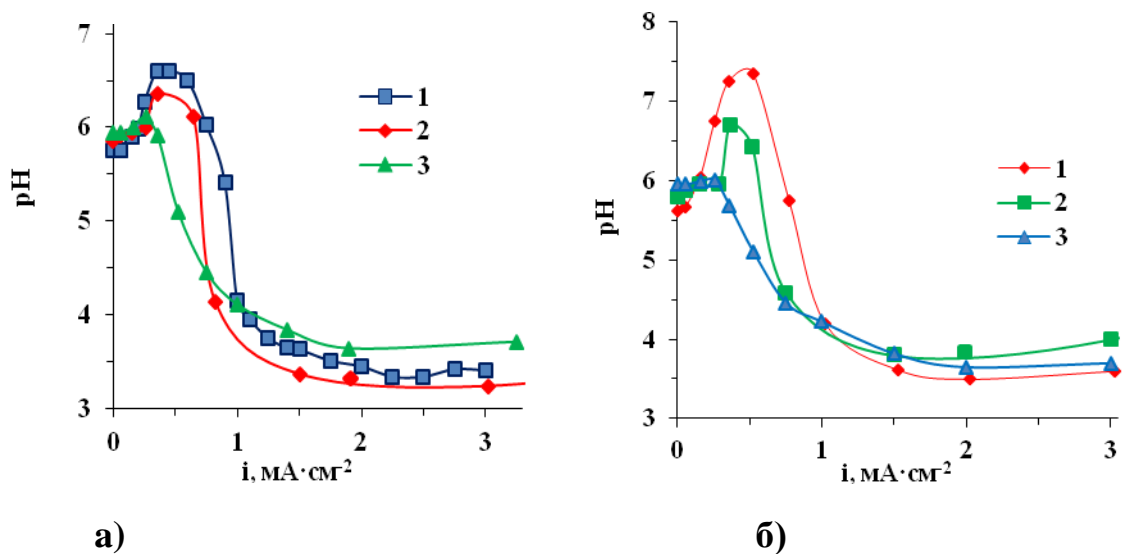


Рис. 3.25 Зависимость pH растворов секции обессоливания от плотности тока при ЭД смешанного раствора: а) Phe, б) Ala в смеси с NaBr (1), NaCl (2), NaF (3) с мембранами МА-40 и МК-40

Таким образом, природа ионов минеральной соли влияет на потоки АК при их совместном транспорте через ионообменные мембраны в процессе ЭД смешанных растворов АК и минеральной соли. Такие физико-химические характеристики ионов в растворе и в мембране как подвижность, радиус иона, энергия его гидратации сказываются на форме ВАХ мембран,

зависимости рН растворов секции обессоливания от плотности тока. С увеличением энергии гидратации катиона минеральной соли наблюдается увеличение потоков АК через катионообменные мембраны из смешанных растворов.

При исследовании потоков АК в присутствии различных анионов минеральной соли через анионообменные мембраны также обнаружено влияние природы сильного электролита на массоперенос амфолита.

Глава 4. Деминерализация растворов аминокислот в электромембранной системе

4.1 Особенности обессоливания растворов аминокислот, отличающихся строением боковой цепи

4.1.1 Электродиализ в системе с различными ионообменными мембранами

Проведение деминерализации раствора органического амфолита методом ЭД в оптимальных условиях позволяет достигнуть глубокого обессоливания раствора и при этом сократить потери АК.

Параметры процесса ЭД, такие как тип ионообменных мембран, токовый режим процесса, наличие турбулизатора в секциях ЭД аппарата влияют на количественные характеристики деминерализации растворов АК.

В работе исследовано влияние типа ионообменных мембран на параметры деминерализации модельных растворов Phe(0.02M) + NaCl (0.01M). Оценены степень обессоливания, потери АК в процессе ее отделения от хлорида натрия при применении пар гетерогенных мембран МА-41 и МК-40, МА-40 и МК-40; АМ-РАД и СМ-РАД, а также гомогенных мембран марок СМТ и АМТ. Расчет степени обессоливания и потерь АК проводился по убыли концентрации катионов натрия и фенилаланина в камере обессоливания (4) согласно формулам 1.4-1.5, приведенным в главе 1.4.

На зависимостях потерь АК (L) от плотности тока, представленных на рисунке 4.1, обнаруживается минимум. Снижение потерь АК связано со снижением ее массопереноса через ионообменные мембраны. При превышении i_{lim} уменьшение массопереноса фенилаланина объясняется уменьшением количества переносчиков тока, в том числе монополярных ионов АК на границе мембрана – раствор (барьерный эффект). При последующем увеличении плотности тока наблюдается рост массопереноса АК и соответственно ее потерь (эффект облегченной миграции).

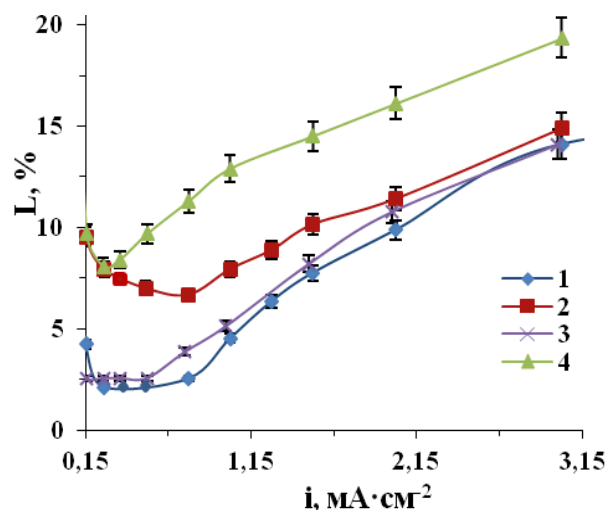


Рис. 4.1 Зависимости общих потерь Phe от плотности тока при ЭД раствора Phe (0.02M) + NaCl (0.01M) с парами мембран: МК-40, МА-41 (1), МК-40, МА-40 (2), СМ-PAD, АМ-PAD (3), СМТ, АМТ (4)

Потери АК Phe, обусловленные их потоком через гомогенные мембраны СМТ и АМТ, достигают наибольших величин. Минимальные потери фенилаланина наблюдаются при использовании гетерогенных мембран МА-41 и МК-40 и при $i=3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ составляют 14.1%. Использование мембран чешского производства АМ-PAD и СМ-PAD потери целевого продукта меньше, чем с мембранами АМТ, СМТ и МА-40, МК-40, но больше чем при использовании гетерогенных мембран МА-41 и МК-40.

Потери органического амфолита, наблюдаемые при деминерализации раствора Phe + NaCl методом ЭД с использованием различных ионообменных мембран в электромембранной системе, приведены в таблице 4.1.

Табл. 4.1 Потери фенилаланина при различных значениях плотности тока

Пары мембран/ $i, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	МА-40, МК-40	МА-41, МК-40	АМТ, СМТ	АМ-PAD, СМ-PAD
0.26	7.9	2.1	8.1	2.6
0.36	7.8	2.0	8.4	2.6
0.50	6.7	2.2	9.7	2.6
1.00	7.9	4.5	12.9	5.1
2.00	11.4	9.9	16.1	10.8
3.00	14.9	14.1	19.4	14.3

Сравнение степени обессоливания растворов ароматической АК, достигаемой в запредельных условиях ЭД с различными парами ионообменных мембранам в электродиализаторе, выявляет как наиболее эффективные гетерогенные мембраны АМ-PAD и СМ-PAD, а также гомогенные мембраны АМТ и СМТ. Использование гетерогенных мембран МК-40 и МА-40 приводит к достижению наименьших значений степени обессоливания. Сведения о параметрах обессоливания раствора фенилаланина методом ЭД с применением различных пар мембран приведены в таблице 4.2.

Табл. 4.2 Степень обессоливания раствора Phe при различных значениях плотности тока

Пары мембран/ $i, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	МК-40, МА-40	МК-40, МА-41	СМТ, АМТ	СМ-PAD, АМ-PAD
0.26	3.4	5.7	22.8	32.2
0.36	6.9	9.3	23.9	35.6
0.50	10.1	11.4	29.3	40.0
1.00	24.2	22.7	51.0	52.2
2.00	56.2	69.3	82.5	83.0
3.00	93.1	95.5	97.6	98.9

Максимально достигаемые значения степени обессоливания, рассчитанные по убыли концентрации катионов натрия минеральной соли в камере обессоливания (4) с мембранами АМ-РАD и СМ-РАD, составляют 98.9%, с мембранами АМТ и СМТ равны 97.6% ($i = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Однако большие потери целевого продукта не позволяют считать применение данной пары мембран как оптимальное ввиду довольно высокой стоимости АК.

Величина потерь АК при обессоливании их растворов зависит от природы самой АК. В работе рассмотрено влияние различного строения бокового радикала таких АК как Phe, Trp, Ala на данный параметр деминерализации растворов Phe (0.02M) + NaCl (0.01M), Trp (0.02M) + NaCl (0.01M), Ala (0.02M) + NaCl (0.01M) (рис. 4.2).

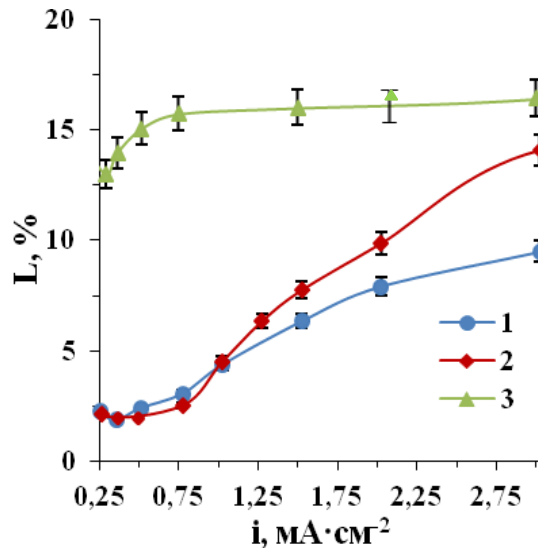


Рис. 4.2 Зависимости потерь АК от плотности тока при ЭД растворов: Trp(0.02M)+NaCl(0.01M) (1), Phe (0.02M)+NaCl (0.01M) (2), Ala(0.02M)+NaCl(0.01M) (3) с мембранами МА-41 и МК-40

В таблице 4.3 представлены степень обессоливания и потери АК, наблюдаемые в процессе ЭД растворов различных АК в смеси с хлоридом натрия, при использовании пары мембран МК-40 и МА-41.

Табл. 4.3 Степень обессоливания и потери АК при ЭД растворов Phe, Ala, Trp в смеси NaCl при $i=3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Состав раствора	ЭД	
	L, %	α , %
Phe (0.02M) + NaCl (0.01M)	14.1	95.5
Trp (0.02M) + NaCl (0.01M)	9.5	93.2
Ala (0.02M) + NaCl (0.01M)	16.4	75.7

С ростом размера бокового радикала АК выявляется снижение значений ее потерь. Большие значения потоков АК через мембраны приводят к их большим потерям. Для Trp потери при $i=3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ достигают наименьшего значения, равного 9.5%. При деминерализации раствора аланина, подвижность ионов которого максимальна среди рассматриваемых АК, потери максимальны, но не превышают 16.4% (при $i = 3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Максимальная степень обессоливания достигается для раствора фенилаланина. Значение степени обессоливания раствора, содержащего триптофан, при $i = 3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ меньше, чем для раствора фенилаланина и хлорида натрия. Это может быть связано со стерическим ограничением при массопереносе ионов минеральной соли, создаваемыми большими по объему ионами триптофана. Максимальные потоки алифатической АК через мембраны приводят к низким значениям потоков ионов минеральной соли в присутствии данной АК.

При деминерализации смешанных растворов с большей исходной концентрацией АК возможно увеличение эффективности процесса за счет снижения значений потерь АК.

Зависимости потерь Phe от плотности тока представлены на рисунке 4.3.

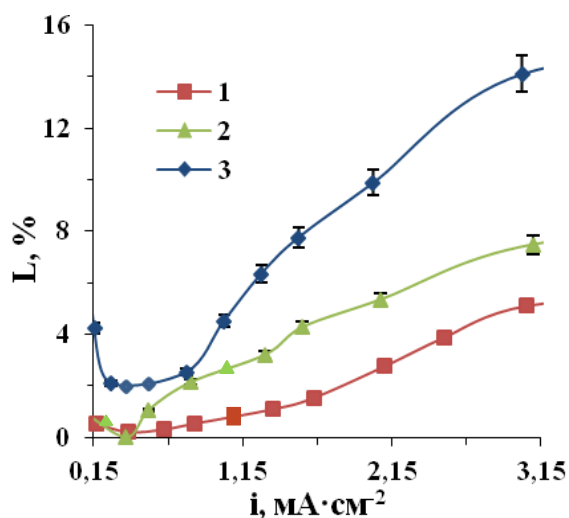


Рис. 4.3 Зависимости потерь Phe от плотности тока при ЭД раствора АК + NaCl с различной концентрацией АК: 0.1M (1), 0.05M (2), 0.02M (3) в системе с мембранами МА-41 и МК-40

При увеличении концентрации фенилаланина в исходном растворе в 5 раз наблюдается сокращение потерь АК практически в 3 раза. С ростом концентрации АК в исходном растворе значительных изменений величины степени обессоливания не выявлено.

Данные о параметрах обессоливания растворов АК с различной концентрацией при плотности тока $i = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 Степень обессоливания, потери Phe при различной концентрации АК в исходном растворе ($i = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Концентрация АК	ЭД	
	L, %	α , %
0.02M	14.1	95.5
0.05M	7.5	96.2
0.1M	5.1	94.6

Таким образом, максимальные потери наблюдаются при низких содержаниях АК в растворах. При этом более эффективное обессоливание

при ЭД, с точки зрения низких потерь целевого продукта, характерно для ароматических АК.

4.1.2 Электродеионизация как метод деминерализации растворов ароматической аминокислоты

Для глубокого обессоливания растворов АК описано применение метода электродеионизации, при котором за счет поддержания рН растворов секции обессоливания сокращаются потери АК. Наличие смешанного слоя ионообменников в камерах деионизации позволяет увеличить степень обессоливания растворов [98-100].

Деминерализация растворов АК методом электродеионизации проводилась при объемном соотношении катионообменника Lewatit S1468 и анионообменника Lewatit S6328A 2:3 в смешанном слое камеры обессоливания. В ячейке для электродеионизации использовались мембраны МА-41 и МК-40, так как потери АК при электродиализной деминерализации с данными мембранами минимальны среди рассматриваемых пар мембран.

При заполнении камеры обессоливания электродеионизатора ионообменниками обнаруживаются потери ароматической АК Phe немного больше потерь, полученных при ЭД. Зависимости потерь фенилаланина от плотности тока при применении метода ЭД и электродеионизации представлены на рисунке 4.4.

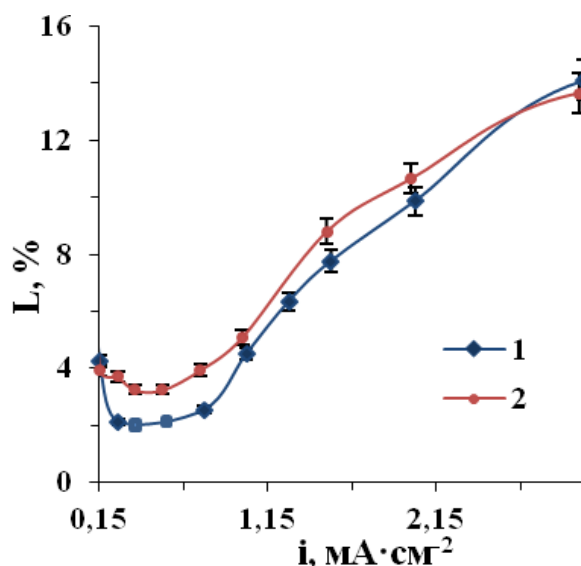


Рис. 4.4 Зависимости потерь Phe от плотности тока при: электродиализе (1), электродеионизации (2) раствора Phe (0.02M)+NaCl (0.01M) в системе с мембранами MA-41 и МК-40

Сравнительный анализ зависимости степени обессоливания раствора фенилаланина от плотности тока при деминерализации методами ЭД и электродеионизации выявляет преимущества гибридного метода обессоливания. При электродеионизации растворов АК достигаются более высокие значения степени обессоливания уже при низких плотностях тока. Так, при плотности тока $0.26 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ значение степени обессоливания при ЭД равна 5.7%, а при деминерализации раствора АК методом электродеионизации степень обессоливания достигает 84.3%. Этот результат свидетельствует о большей эффективности электродеионизации как метода обессоливания. Данный способ обессоливания может быть использован как более энергосберегающий, так как обессоливание раствора можно проводить при малых значениях плотности тока, когда достигаются степени обессоливания не менее 80%. При плотности тока $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ значения степени обессоливания при применении метода электродеионизации больше, чем при ЭД.

Данные по деминерализации растворов фенилаланина сведены в таблице 4.5.

Табл.4.5 Степень обессоливания, потери АК при деминерализации раствора Phe (0.02M) + NaCl (0.01M) методами электродеионизации и ЭД

$i, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	ЭДИ		ЭД	
	L, %	α , %	L, %	α , %
0.26	3.7	84.3	2.1	5.7
0.36	3.2	85.5	2.0	9.3
0.50	3.2	85.5	2.2	11.4
1.00	5.1	86.7	4.5	22.7
2.00	10.6	96.4	9.9	69.3
3.00	13.7	98.8	14.1	95.5
5.00	14.4	99.8	15.5	99.0

Рассчитанные значения степени обессоливания, потерь АК, представленные в данной главе, позволяют выбрать тип ионообменных мембран для повышения эффективности деминерализации. Минимальные потери АК реализуется с мембранами МА-41 и МК-40 в электродиализном аппарате. При необходимости получения целевого продукта высокой степени чистоты предпочтительно использование гомогенных мембран АМТ и СМТ и гетерогенных мембран АМ-PAD и СМ-PAD. Деминерализация методом электродеионизации является более энергосберегающим способом очистки растворов АК от минеральной соли.

Таким образом, в зависимости от поставленной задачи при варьировании условий деминерализации возможно осуществление отделения АК от минеральной соли с высокими показателями параметров деминерализации с минимизацией потерь целевого продукта.

4.2 Изменение характеристик ионообменных мембран при деминерализации раствора ароматической аминокислоты методом электродиализа

Адсорбция на поверхности и необменное поглощение в объёме мембранной фазы органических компонентов рабочих растворов – одно из нежелательных явлений при обессоливании растворов АК электромембранными методами. Оно может быть вызвано гидрофобными, электростатическими или химическими взаимодействиями АК с мембраной. Для обнаружения влияния таких взаимодействий исследованы электрохимические и транспортные характеристики мембран, контактировавших с растворами, содержащими ароматическую АК.

В серии экспериментов по деминерализации модельных растворов Тург (0.0025M) + NaCl (0.01M) методом ЭД без промежуточной промывки ячейки обнаружено изменение ВАХ гетерогенных мембран МА-41 и МК-40, а также величин потоков АК и ионов минеральной соли через эти мембраны. Время контакта мембраны с раствором, содержащим тирозин, в каждом из последовательных экспериментов составляло 24ч.

В растворах, содержащих ароматическую АК, происходит увеличение длины участка плато ВАХ анионообменной мембраны МА-41 в каждом последующем эксперименте без промежуточной промывки мембран (Рис. 4.5а). Это происходит из-за появления в фазе мембраны карбоксильных и аминогрупп АК за счет ее сорбции, приводящего к увеличению каталитической активности мембраны по отношению к реакции диссоциации воды. Отсутствие регенерации практически не отражается на свойствах катионообменной мембраны, работавшей в растворе ароматической АК. Длина плато ВАХ мембраны МК-40 в растворе Тург (0.0025M) + NaCl меньшая, чем в растворе хлорида натрия сохраняется в течение 144 часов работы мембран в растворе, содержащем ароматическую АК (Рис. 4.5б).

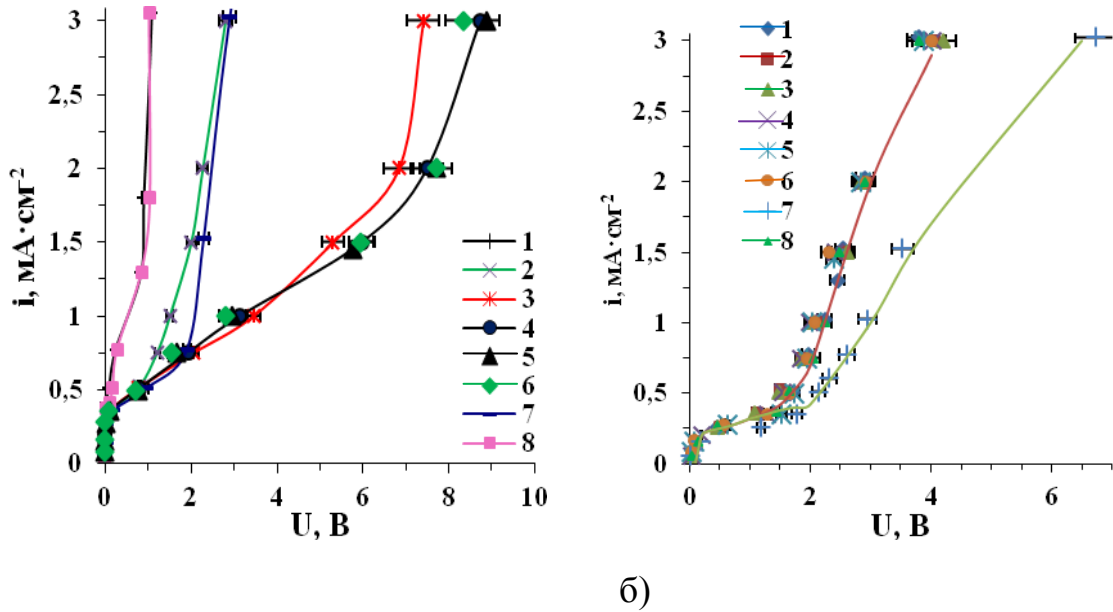


Рис. 4.5 ВАХ мембраны а)МА-41; б) МК-40 при ЭД раствора Тур (0.0025M)+NaCl (0.01M); 1, 2, 3, 4, 5, 6 – № последовательных экспериментов без промывки; 7 – ВАХ в растворе NaCl (0.01M), 8 – ВАХ после промывки ионообменной мембраны

Увеличение каталитической активности анионообменной мембраны МА-41, обнаруживаемой при длительном контакте с раствором ароматической АК, подтверждается большими значениями выхода по току ионов гидроксила (рис. 4.6).

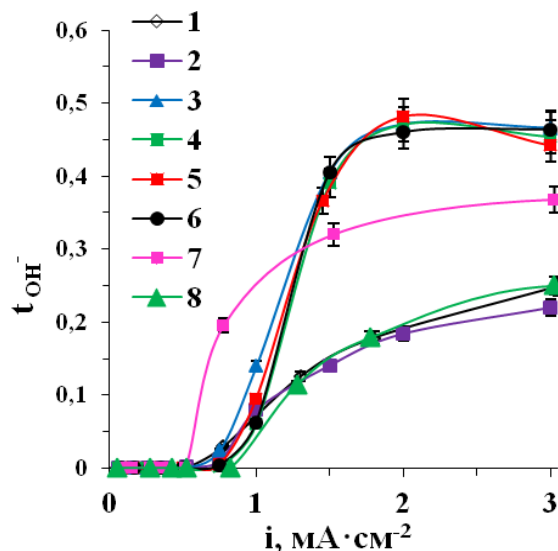


Рис. 4.6 Зависимость выхода по току ионов гидроксила от плотности тока для МА-41; 1, 2, 3, 4, 5, 6 - № экспериментов без промывки; 7 – ВАХ в растворе NaCl, 8 – после промывки ионообменной мембраны

Подобные каталитические эффекты органических веществ, в частности ПАВ, были отмечены в работах [65, 158].

Рост массопереноса АК как через катионообменную, так и через анионообменную мембраны в серии последовательных без промывки мембран экспериментов (рис. 4.7), связан с сопряженным транспортом с ионами растворителя, которые образуются при разложении воды.

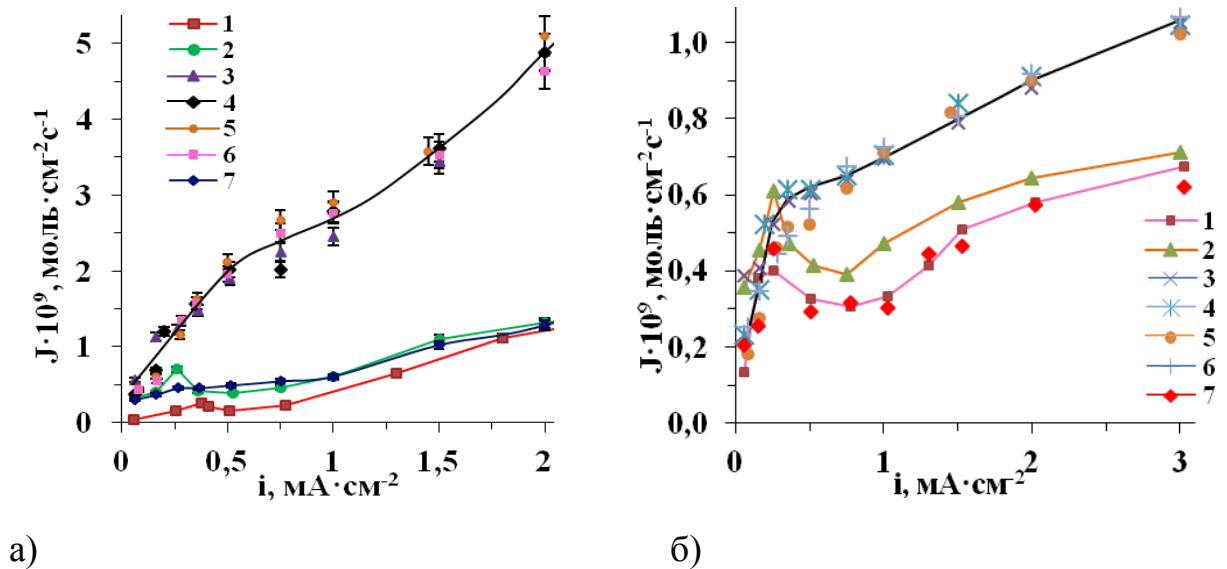


Рис.4.7 Зависимость потоков тирозина через мембрану МА-41 от плотности тока при ЭД раствора Тир (0.0025М) + NaCl (0.01М), 1, 2, 3, 4, 5, 6 – № последовательных экспериментов без промывки, 7 – № эксперимента после промывки мембраны

При эксплуатации мембран без промывки наблюдается уменьшение действия барьерного эффекта, обусловленное, видимо, накоплением АК в фазе мембраны и усилением эффекта облегченной миграции. При значительном превышении i_{lim} ($i/i_{lim}(\text{МК-40})=5.0$; $i/i_{lim}(\text{МА-41})=2.6$) биполярные ионы АК перезаряжаются в монополярные ионы – дополнительные переносчики электрического тока.

Снижение потоков хлорид-ионов в каждом последующем эксперименте без промывки мембран при деминерализации растворов АК обусловлено адсорбцией тирозина на поверхности и в порах мембраны (рис.4.8).

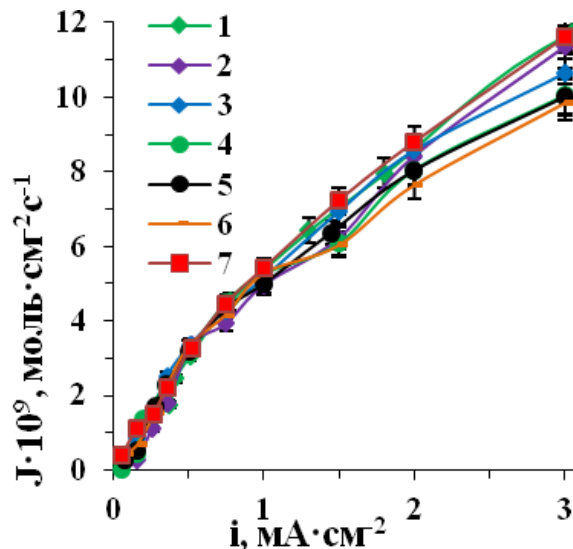


Рис.4.8 Зависимость потоков хлорид-ионов через мембрану МА-41 от плотности тока при ЭД раствора Тур (0.0025М) + NaCl (0.01М); 1, 2, 3, 4, 5, 6 – № эксперимента без промывки, 7 – после промывки мембраны

После 144 часов периодической работы ионообменных мембран в растворе ароматической АК изменение транспортных и электрохимических характеристик мембраны прекращается.

Проведение промывки ячейки приводит к возвращению к первоначальным величинам длины плато ВАХ мембран МК-40 и МА-41, а также значений потоков АК через МК-40. Потоки Тур через МА-41 после регенерации мембран незначительно превышают значения его потоков до регенерации, что может быть связано с расширением межгелевого пространства мембраны, используемой в растворах ароматической АК.

В процессе исследования изменений характеристик анионообменных мембран при эксплуатации их в отсутствие промывки обнаруживается протекание нежелательного процесса, ухудшающего эффективность обессоливания, такого как отравление, сказывающегося на электрохимических характеристиках ионообменных мембран. Однако в отличие от длительной эксплуатации ионообменных мембран в интенсивном токовом режиме, когда происходит необратимая трансформация функциональных групп четвертичных аммониевых оснований во вторичные

и третичные, увеличение неоднородности поверхности мембраны за счет расширения каверн [81], такое «органическое отравление» является обратимым в условиях ЭД и может быть снижено в интенсивном токовом режиме. Его развитие можно предупредить электрохимическим (высокая плотность тока, соответствующая области проявления эффекта облегченной миграции) или устранить химическим путем (промывка) и обеспечить процесс эффективной деминерализации растворов АК методом ЭД.

Глава 5. Свойства анионообменных мембран в формах ароматических аминокислот

5.1 Электропроводность анионообменных мембран в аминокислотных формах

Электропроводность ионообменных мембран определяет их пригодность к использованию в электромембранных процессах. Стабильное функционирование мембран в электродиализаторах является одним из важнейших условий применения мембранных технологий в промышленности. Такому функционированию при работе с растворами, содержащими органические соединения, часто препятствует органическое отравление поверхности и объёма мембран компонентами растворов, с которыми контактируют мембраны. Прежде всего, отравлению ароматическими [5] и гетероциклическими аминокислотами подвержены анионообменные мембраны, поэтому именно их характеристики рассмотрены в настоящей главе.

Для выявления изменения характеристик анионообменных мембран, работавших в растворах АК, проведены измерения удельной электропроводности мембран МА-41 в различных формах: хлоридной, аминокислотных (Tyr, Phe, Trp), а также в аминокислотных формах после длительного контакта с АК и в форме, полученной после сорбции АК и анионов хлора из смешанного раствора. На рисунках 5.1 а,б изображены зависимости удельной электропроводности мембран МА-41 от частоты переменного тока.

Электропроводность анионообменной мембраны в хлоридной форме максимальна в ряду рассматриваемых форм (рис. 5.1 б). После сорбции АК и минеральной соли из их смешанного раствора мембраной МА-41 ее электропроводность меньше, чем в хлоридной форме, что свидетельствует о снижающем влиянии сорбированной АК на проводимость мембраны. При поглощении анионообменной мембраной ионов минеральной соли и АК наблюдается частичное замещение противоионов мембраны на ионы данного

органического амфолита. Это приводит к определенному вкладу АК в величину электропроводности [29]. Снижение электропроводности анионообменной мембраны связано с низкой подвижностью ионов АК по сравнению с подвижностью ионов хлора. Причем, электрическая проводимость мембраны МА-41 после сорбции гетероциклической АК и минеральной соли меньше, чем после контакта с остальными исследуемыми смешанными растворами.

Электропроводность мембран МА-41 в аминокислотных формах, полученных в результате кратковременного контакта (12 часов) с органическим амфолитом достигает меньших значений, чем в смешанной форме. Минимальная проводимость зафиксирована для высокоосновной анионообменной мембраны после ее длительного контакта (60 часов) с растворами ароматических, а также гетероциклической АК. Это обусловлено органическим отравлением мембран.

Различия в электропроводности мембраны МА-41 в исследованных формах до частоты переменного тока 1.25 МГц находятся в пределах погрешности измерений.

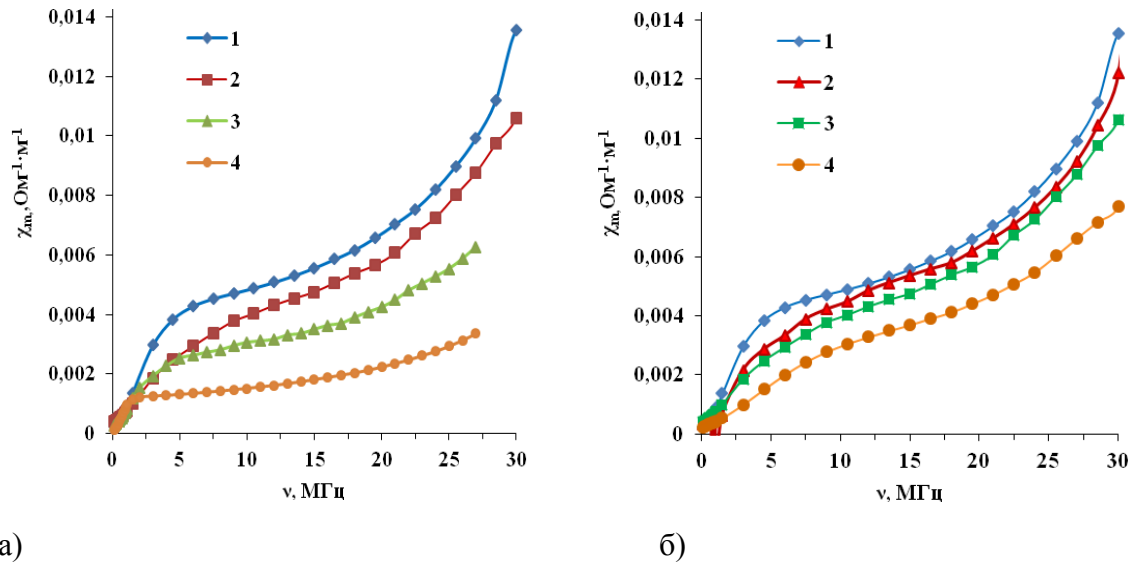


Рис. 5.1 Зависимость электропроводности мембраны МА-41 от частоты переменного тока в различных формах: а) Cl^- (1), в смешанной форме после сорбции $\text{Cl}^- + \text{Phe}$ (2), Phe (3), Phe^* (4); б) Cl^- (1), в смешанной форме после сорбции $\text{Cl}^- + \text{Trp}$ (2), в смешанной форме после сорбции $\text{Cl}^- + \text{Phe}$ (3), смешанной форме после сорбции $\text{Cl}^- + \text{Trp}$ (4),
* относится к мембране, исследованной после 60 ч контакта с раствором АК

Для мембраны МА-41 наблюдается различие в величинах удельной электропроводности в форме тирозина, фенилаланина, триптофана (рис.5.2). В форме триптофана электропроводность мембраны МА-41 минимальна, что обусловлено размерным фактором и минимальной подвижностью ионов этой гетероциклической АК. Удельная электропроводность высокоосновной мембраны в форме Phe максимальна. Различия в величинах удельной электропроводности мембран также связаны с различными емкостями мембраны по исследуемым АК.

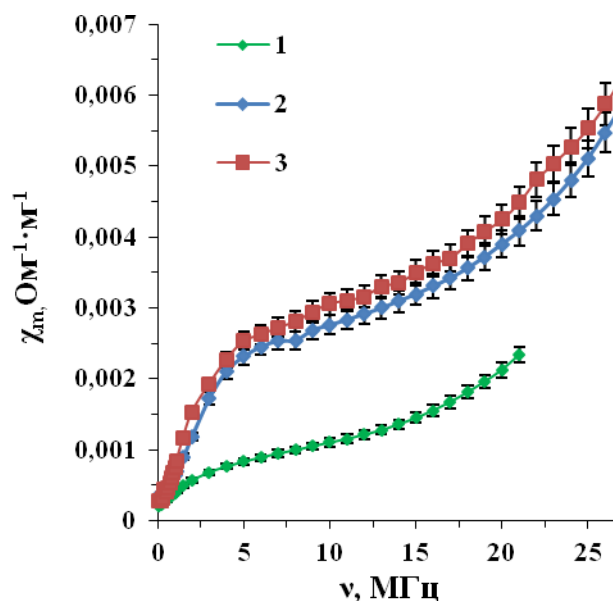


Рис. 5.2 Зависимости электропроводности мембран MA-41 от частоты переменного тока: Trp (1), Tyr (2), Phe (3) – форма

Удельная электропроводность анионообменных мембран MA-41 в форме триптофана, тирозина, фенилаланина после длительного контакта с их растворами значительно снижается во всем диапазоне использованных частот (рис.5.3). Это связано с явлением органического отравления ионообменных мембран, заключающимся в блокировании функциональных групп, пор ионообменных мембран ароматическими и гетероциклической АК, снижающими степень гидрофильности поверхности мембраны, поэтому необходима разработка способов предотвращения и снижения отравления мембран для увеличения их срока эксплуатации при электродиализе растворов, содержащих данный тип АК.

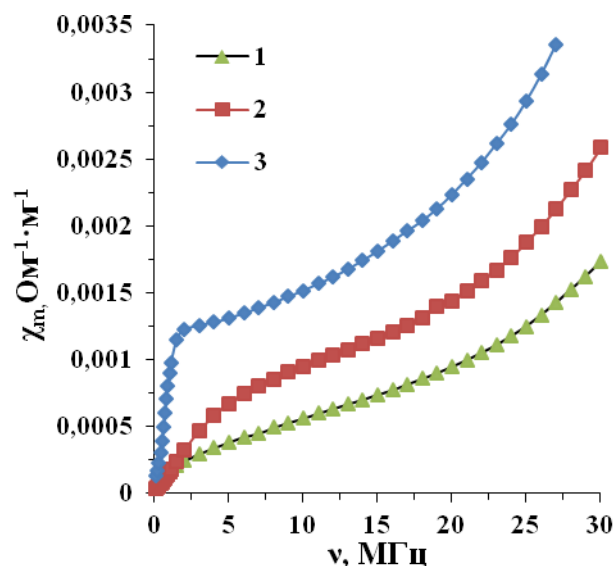


Рис. 5.3 Зависимости электропроводности мембран MA-41 после длительного контакта с растворами АК: Trp (1), Tyr (2), Phe (3) от частоты переменного тока

Различия в электропроводности мембраны в формах рассмотренных АК свидетельствуют о реакции взаимодействия биполярных ионов органических амфолитов с противоионами анионообменной мембран. Это приводит к перезарядке биполярных ионов в анионы, подвижность которых влияет на электропроводность мембраны [30].

На зависимости удельной электропроводности мембран MA-41 в различных формах от частоты переменного тока обнаруживается наличие трех участков. Влияние частоты переменного тока на электропроводность объясняется эффектом Дебая-Фалькенгагена [18]. Рост электропроводности мембраны с частотой переменного тока на начальном участке вызван снижением влияния релаксационного эффекта при сохранении эффекта катафоретического торможения. При дальнейшем увеличении частоты переменного тока наблюдается сохранение только катафоретического эффекта (2 участок). При достижении более высоких значений частоты переменного тока выше 15 МГц выявляется рост проводимости мембран, так как в ионообменных мембранах при данной частоте движение ионов не затруднено эффектом катафоретического торможения, и ионы, знак заряда

которых одинаков, движутся по направлению электрического поля за счет конвективной электропроводности в поровом растворе ионообменной мембраны.

Исследование электропроводности мембран в различных формах необходимо для выявления механизмов транспорта АК и минеральной соли в электромембранной системе, установления взаимного влияния потоков компонентов из смешанного раствора при деминерализации.

Выполненные измерения показывают, что при длительном контакте анионообменных материалов с растворами ароматических и гетероциклической АК возможно протекание нежелательного явления органического отравления, приводящего к снижению электропроводности анионообменных мембран, которое необходимо предотвращать или устранять.

5.2 Свойства поверхности анионообменных мембран, сорбировавших аминокислоты

При адсорбции аминокислот ионообменными мембранами значительно изменяются свойства их поверхности, которые определяют эффективное функционирование мембран при их использовании в электродиализных модулях.

Методом атомно-силовой микроскопии исследовано изменение геометрических параметров поверхности анионообменных гетерогенных мембран МА-41 и гомогенных мембран АМТ, имеющих те же функциональные группы и ту же полимерную матрицу, но не содержащих полиэтиленовый наполнитель. Сравнительный анализ полученных методом атомно-силовой микроскопии трехмерных микрофотографий поверхности мембран в разных формах (рис. 5.4, 5.5) выявляет увеличение степени шероховатости поверхности у образцов в форме Тур, подвергшихся отравлению при их эксплуатации в течение длительного времени (60 часов) в растворах, содержащих данную АК, по сравнению с анионообменной

мембраной в основной и тирозиновой форме, полученной после кратковременного контакта с Тург (12 часов). Это согласуется с данными литературы для гранульных анионообменников [153, 159, 160], согласно которым на поверхности частиц анионообменника АВ-17 в аминокислотной форме происходит выпадение кристаллов тирозина при его поглощении ионообменным материалом из достаточно концентрированных растворов. Это приводит к изменению транспортных и электрохимических характеристик анионообменных мембран, представленных в разделах 4.2 и 5.1.

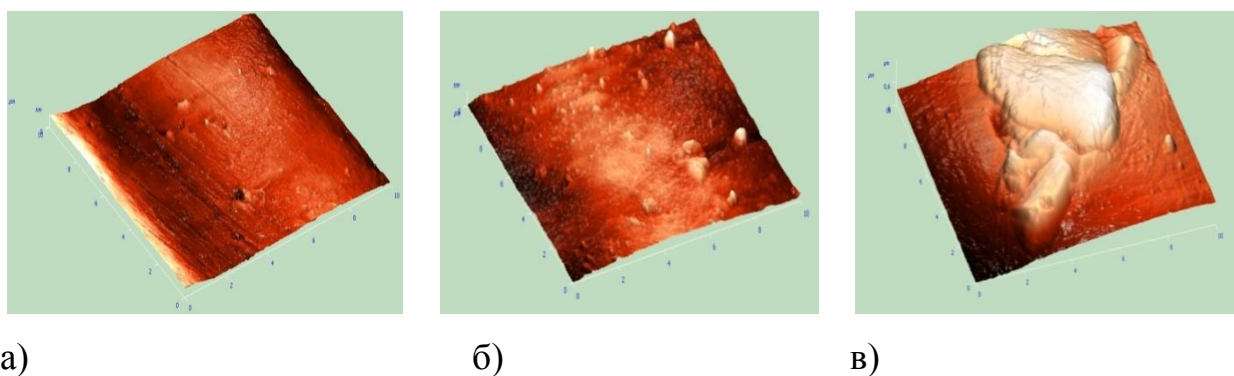


Рис.5.4 Трехмерные изображения поверхности мембраны МА-41: а) в гидроксильной форме, б) в тирозиновой форме, в) после длительного контакта мембраны с тирозином (Сканируемое поле - $(10 \times 10) \times 1.6 \text{ мкм}$)

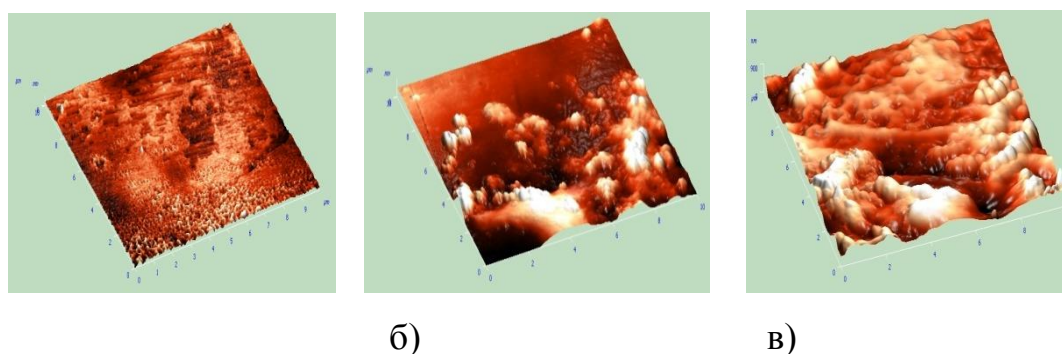


Рис.5.5 Трехмерные изображения поверхности мембраны АМТ: а) в гидроксильной форме, б) в тирозиновой форме, в) после длительного контакта мембраны с тирозином (Сканируемое поле - $(10 \times 10) \times 1.6 \text{ мкм}$)

О значительном изменении морфологии поверхности исследуемых ионообменных мембран свидетельствуют рассчитанные параметры шероховатости поверхности «свежих» – в гидроксильной, аминокислотной формах и «отравленных» гомогенной и гетерогенной мембран АМТ и МА-41, работавших в растворах, содержащих ароматическую АК (Табл.5.1).

Табл. 5.1 Параметры шероховатости поверхности анионообменных мембран МА-41 и АМТ в воздушно-сухом состоянии

Параметры шероховатости	Форма мембраны					
	ОН –форма		Тур-форма		Тур-форма «отравленная»	
Марка мембраны	МА-41	АМТ	МА-41	АМТ	МА-41	АМТ
Размах высот, нм	397.2	113.4	904.8	461.0	1559	872.0
Средняя арифметическая шероховатость, нм	12.30	8.50	56.70	34.30	270.6	117.4
Средняя квадратичная шероховатость, нм	17.80	10.60	40.20	27.00	364.8	147.2
Шероховатость, нм	209.8	164.0	428.3	226.3	779.7	439.2

На основании рассчитанных параметров подтверждена большая однородность поверхности анионообменной гомогенной мембраны как в гидроксильной и аминокислотной формах, так и «отравленной» при длительной работе с ароматической АК.

На микрофотографиях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, для гетерогенной мембраны МА-41 визуально зафиксированы изменения поверхности после сорбции тирозина и после длительного контакта мембраны с раствором данной ароматической АК. На рисунке 5.6 представлены микрофотографии поверхности анионообменных мембран МА-41 в различных формах.

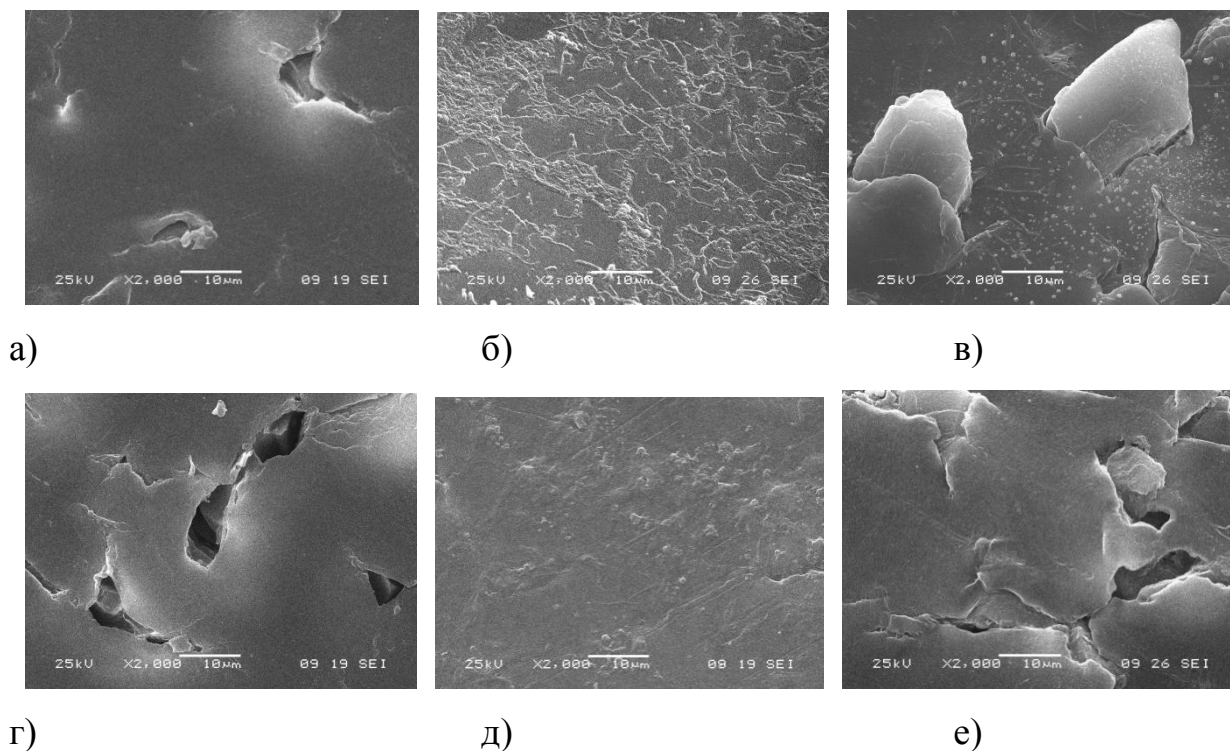


Рис. 5.6 Микрофотографии поверхности мембраны МА-41 в различных формах: а) OH^- ; б) Туг; в) после длительного контакта с Туг, работавшей при электродиализе; «отравленная» мембрана, регенерированная растворами г) HCl (0.01M); д) NaOH (0.01M); е) H_2O_2 (0.01M)

Как видно из представленных микрофотографий, для образцов исследуемых анионообменных мембран после длительной эксплуатации в растворах тирозина наблюдается увеличение геометрической неоднородности поверхности мембраны, а также блокирование ее пор. Это происходит в результате обменного, а также необменного поглощения тирозина за счет ион-ионных взаимодействий и гидрофобных взаимодействий бензольных колец АК [161].

Осуществлена оценка возможности регенерации поверхности мембран МА-41, «отравленных» тирозином. В качестве регенерирующих растворов выбраны растворы HCl , NaOH и H_2O_2 с концентрацией 0.01M. После обработки мембран раствором NaOH поверхность освобождается от тирозина не полностью. Эффективность растворов HCl и H_2O_2 больше. Однако регенерация раствором HCl является менее разрушающей и не уступающей

по полноте удаления АК с поверхности мембраны регенерирующему раствору H_2O_2 .

Исследование изменения структуры поверхности анионообменных мембран в разных формах методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии позволило визуально зафиксировать органическое отравление ионообменных мембран, работавших в растворах, содержащих ароматическую АК. Определен наиболее эффективный регенерирующий раствор для анионообменных мембран с точки зрения восстановления морфологии их поверхности. Раствором соляной кислоты эффективно десорбируется ароматическая АК в отсутствие заметной деградации полимерного материала.

5.3 Структурные изменения анионообменного материала, контактировавшего с раствором ароматической аминокислоты

Выбор регенерирующих агентов для промывки ионообменных мембран, используемых в растворах аминокислот при обессоливании их растворов электромембранными методами, является одним из важных факторов успешного проведения технологического процесса отделения аминокислот от примесей. Эффективная регенерация ионообменных мембран позволит увеличить срок их службы.

В работе [153] обнаружено накопление АК в фазе мембраны, длительно выдержанной в растворах ароматической АК, подтвержденное методом инфракрасной спектроскопии.

Долговременный контакт анионообменных мембран с растворами ароматических или гетероциклической АК при их деминерализации приводит к снижению электропроводности мембраны, рассмотренному в главе 5.1. Обработка анионообменных материалов, длительно находящихся в растворах тирозина, растворами щелочей, предложенная в работе [153], только частично регенерирует ионообменные мембраны. Результаты применения растворов реагентов, таких как пероксид водорода (0.003M,

0.01M) и соляная кислота (0.01M) для обработки анионообменных мембран, в сравнении с регенерацией раствором щелочи, исследованы в данной работе с помощью метода ИК-спектроскопии.

Изменения в структуре высокоосновного полимерного материала, используемого для изготовления анионообменных мембран МА-41, показаны на рисунке 5.7, где представлены ИК-спектры анионообменника АВ-17-8 в ОН⁻ форме, аминокислотной форме, в форме АК после длительного контакта с ее растворами, а также после регенерации растворами H₂O₂, NaOH, HCl концентрации 0.01M.

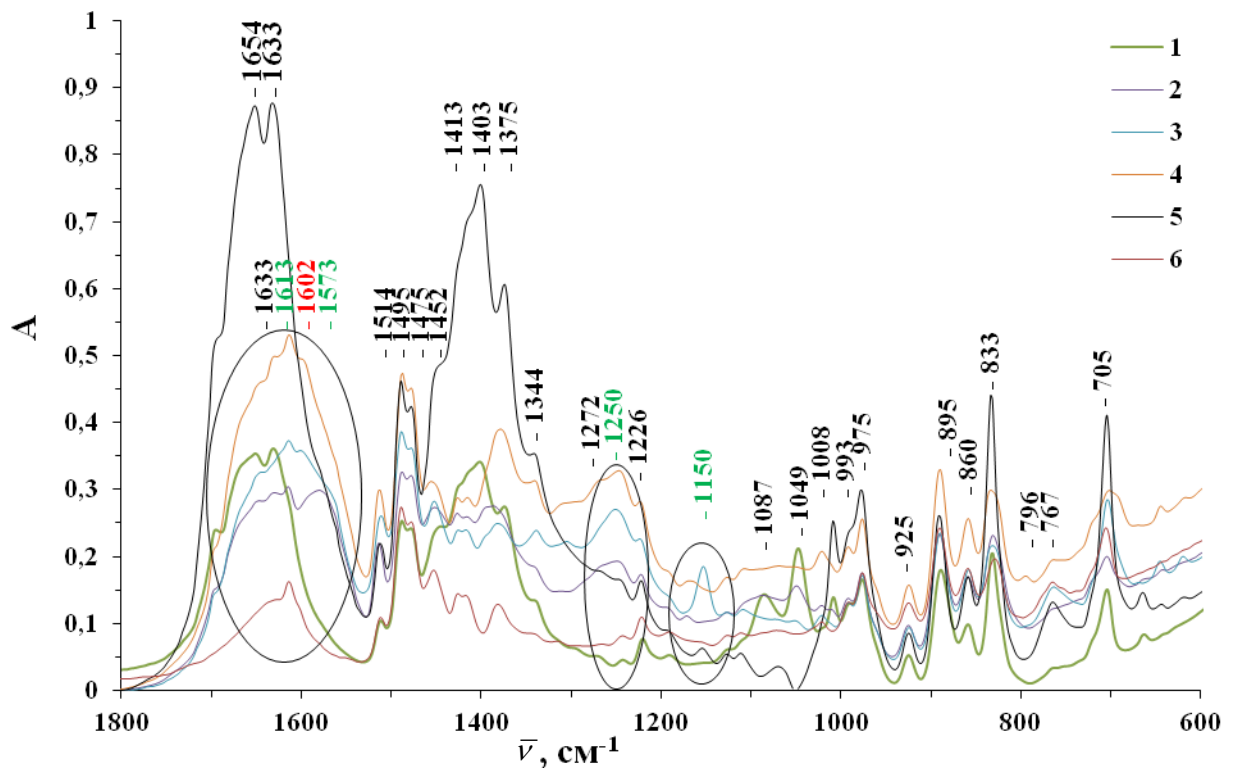


Рис. 5.7 ИК-спектр поглощения анионообменника АВ-17-8 в ОН⁻ форме (1); после сорбции Tyrg (2); после длительного контакта с раствором Tyrg (3); анионообменника, работавшего в растворах Tyrg, после регенерации 0.01 M раствором: H₂O₂ (4); NaOH (5), HCl (6)

Полосы поглощения при 1150 см⁻¹ (фенолят-ион Tyrg), 1573 и 1250 см⁻¹ – (карбоксилат-ион Tyrg) подтверждают наличие в фазе анионообменника АК после ее сорбции. На ИК-спектре анионообменника АВ-17-8, длительно

контактировавшего с растворами ароматической АК, обнаруживается помимо полос поглощения, свидетельствующих о накоплении АК в фазе материала, новый пик при 1602 см^{-1} , который соответствует валентным колебаниям енольной группы и служащий косвенным доказательством появления в фазе анионообменника продукта окисления Туг – диоксифенилаланина (ДОФА).

Полная регенерация анионообменника АВ-17-8, работавшего в растворах тирозина, раствором пероксида водорода и гидроксида натрия не достигается. Эффективным регенерирующим раствором является 0.01М раствор HCl. Полосы поглощения, выявляющие наличие в структуре анионообменника тирозина и продукта его окисления, исчезают, что определяет данный регенерирующий раствор как оптимальный из ряда рассмотренных.

Методом ИК-спектроскопии исследовано отравление анионообменного материала гетероциклической АК (Trp) в сравнении с тирозином, так как показано, что при длительном контакте с растворами триптофана анионообменник, как и в растворе Туг, приобретает темнокоричневую окраску (рис.5.8).

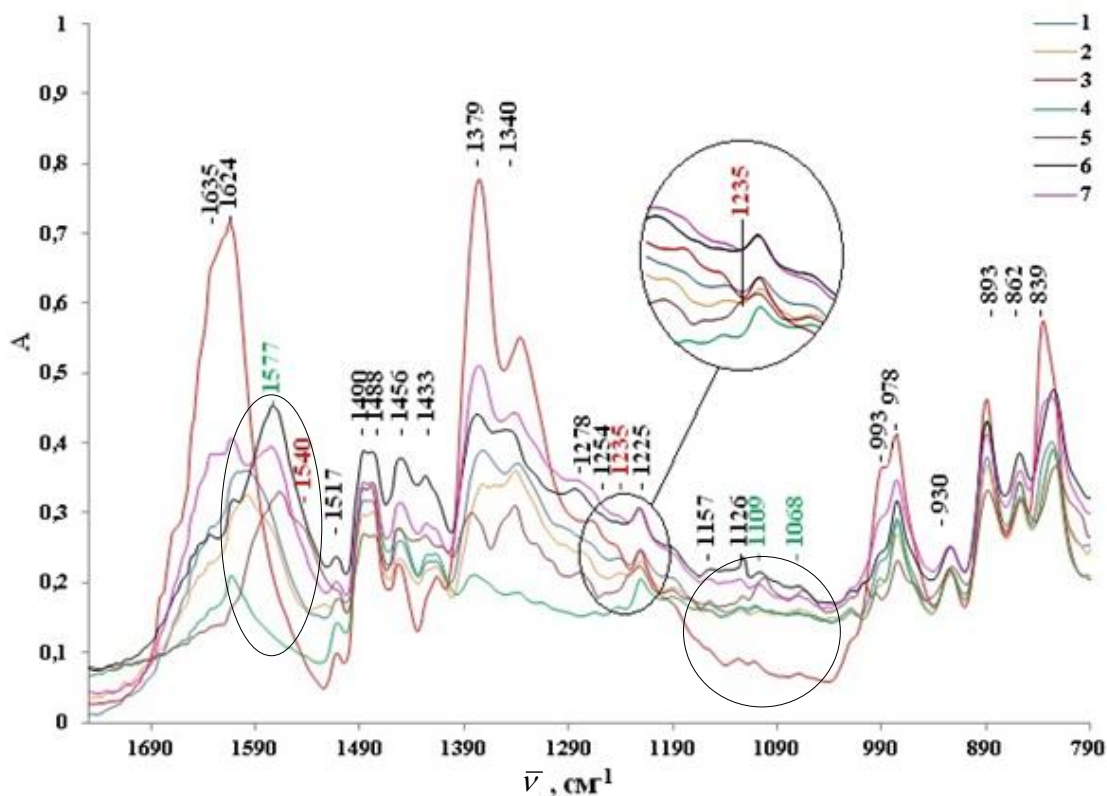


Рис. 5.8 ИК-спектр поглощения анионообменника АВ-17-8: в форме Трр* с обработкой 0.003 М H_2O_2 – 1; в форме Трр* с обработкой 0.01 М H_2O_2 – 2; в OH^- форме – 3; в форме Трр* с обработкой 0.01 М HCl – 4; в форме Трр – 5; в форме Трр* – 6; в форме Трр* с обработкой 0.01М NaOH – 7

* - относится к анионообменнику, исследованному после 60 ч контакта с раствором АК

Адсорбция триптофана анионообменником АВ-17-8 подтверждается интенсивными характеристическими полосами поглощения при 1577 см^{-1} и 1109 см^{-1} , соответствующими колебаниям аниона COO^- аминокислоты, наличием пика в области 1068 см^{-1} , свидетельствующим о появлении в фазе мембраны первичных аминогрупп АК, а также полосами поглощения при 1540 см^{-1} ($-\text{NH}$ -пиррольного кольца) и 1235 см^{-1} ($\text{C}=\text{N}$ пиррольного кольца) триптофана [162-163].

На ИК-спектре поглощения анионообменника АВ-17-8, длительно контактировавшего с растворами Трр, обнаруживается исчезновение полос поглощения при 1540 см^{-1} и при 1235 см^{-1} , что может быть косвенным

подтверждением появления продукта окисления триптофана кислородом воздуха в щелочной среде (кинуренина), приводящего к раскрытию пиррольного кольца.

Полосы поглощения на ИК-спектрах, соответствующие накоплению АК и продуктов их окисления в фазе высокоосновного анионообменника, исчезают после регенерации анионообменного материала раствором соляной кислоты. Это свидетельствует об эффективности данного регенерирующего раствора и об обратимости отравления.

При обработке анионообменника раствором гидроксида натрия происходит только частичное замещение АК на гидроксильные ионы. Часть триптофана не выводится из анионообменного материала. Кроме того, применение регенерирующих растворов со щелочным рН может вызывать протекание реакции дезаминирования.

Обработка анионообменного материала раствором пероксида водорода при концентрации 0.01М является также эффективной. Однако использование подобного сильного окислителя может сопровождаться разрушением полимерной матрицы ионообменной мембраны.

Для выявления протекания нежелательных взаимодействий в системе ароматическая или гетероциклическая АК – вода – мембрана исследованы растворы продуктов десорбции из анионообменного материала, контактировавшего с раствором АК, методом спектрофотометрии.

Проведен сравнительный анализ УФ-спектров растворов Туг (0.0025М) и Ттр (0.02М), которые длительно контактировали с кислородом воздуха при комнатной температуре, а также растворов, полученных после регенерации анионообменника, длительно находившегося в растворе ароматических АК (рис. 5.9, 5.10). При этом в качестве регенерационных применяли растворы соляной кислоты (0.01М), гидроксида натрия (0.01М) и хлорида натрия (0.01М). На рисунке также приведены УФ-спектры свежеприготовленных растворов исследуемых АК. Регенерирующие растворы после их

использования, а также растворы АК при длительном хранении приобретали темнокоричневый цвет.

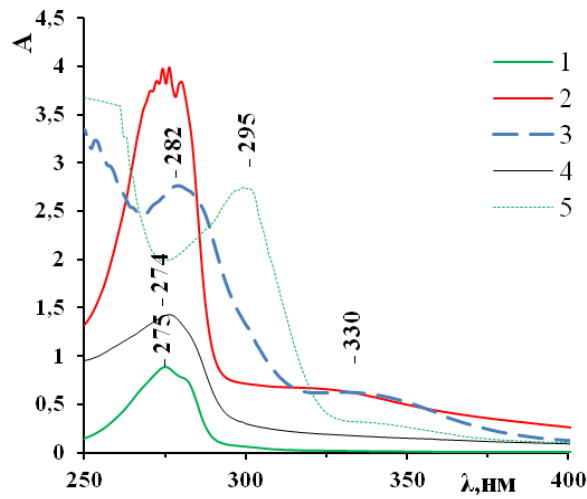


Рис. 5.9 УФ-спектры поглощения растворов: Тур (0.0005М, рН=6.01)

(1); Тур (0.0025М), находившийся длительно в контакте с кислородом воздуха (2); HCl после регенерации мембраны МА-41, «отравленной» Тур (3); NaCl после регенерации мембраны МА-41, «отравленной» Тур (4); NaOH после регенерации мембраны МА-41, «отравленной» Тур

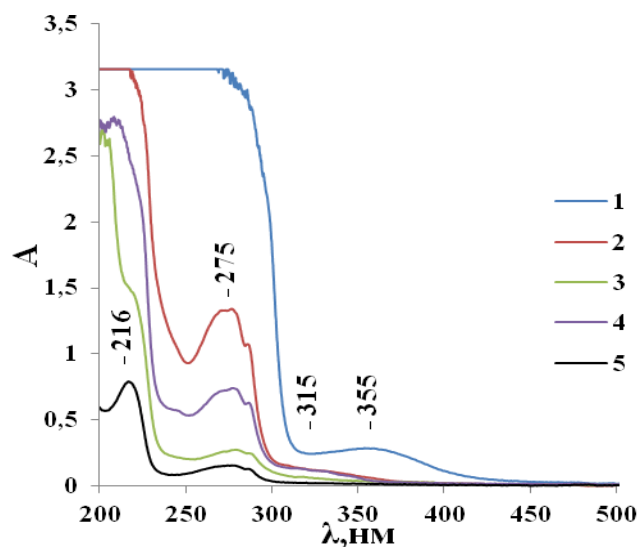


Рис. 5.10 УФ-спектр поглощения растворов: Трр, находившегося длительно в контакте с кислородом воздуха (1); HCl после регенерации мембраны МА-41, «отравленной» Трр (2); NaOH после регенерации мембраны МА-41, «отравленной» Трр (3); NaCl после регенерации мембраны МА-41, «отравленной» Трр (4); Трр (5)

Обнаружено, что помимо полос поглощения, соответствующих Tyr и Trp, появляются дополнительные максимумы в более длинноволновой области спектра: при $\lambda=330\text{nm}$ – для раствора, содержащего тирозин, и при $\lambda=328\text{nm}$ – для раствора, содержащего триптофан, что также подтверждает образование в фазе анионообменного материала продуктов окисления АК. На УФ-спектре поглощения растворов триптофана и тирозина, хранившихся при комнатной температуре два месяца, также возникают дополнительные максимумы, не соответствующие АК.

Для объяснения появления новых максимумов поглощения на полученных УФ-спектрах растворов, а также изменений структуры анионообменного материала, контактировавшего с раствором ароматической АК, рассмотрено окисление тирозина за счет электронодонорных заместителей ароматического кольца АК, которые его активируют [164, 165]. При окислении образуются диоксифенилаланин и его таутомерная кетонная форма – ДОФА-хинон в соответствии со схемой, показанной на рисунке 5.11.

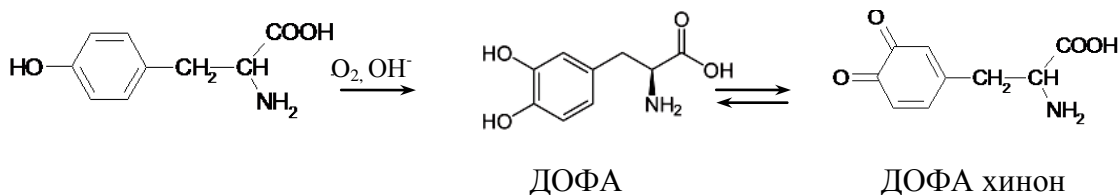


Рис. 5.11 Окисление тирозина до ДОФА-хинон

Согласно данным литературы [166] на УФ-спектре поглощения растворов меланинов также наблюдается максимум поглощения при $\lambda=330\text{nm}$, что может служить косвенным доказательством образования хиноидных структур.

Процесс окисления тирозина до образования хиноидных структур – меланоидинов может осуществляться в достаточно жестких условиях (при высоких температурах, УФ-облучении, воздействии сильных окислителей, участии микроорганизмов). Вероятно, протекает окисление тирозина до образования ДОФА (Рис.5.11) с дальнейшим участием микроорганизмов, появляющихся при длительном контакте с растворами АК, способствующих

отравлению анионообменного материала образующимися хиноидными структурами.

Триптофан также может окислиться в сильнощелочной среде через формирование формилкинуруенина с последующим его гидролизом и образованием кинуруенина [115] по схеме, изображенной на рисунке 5.12.

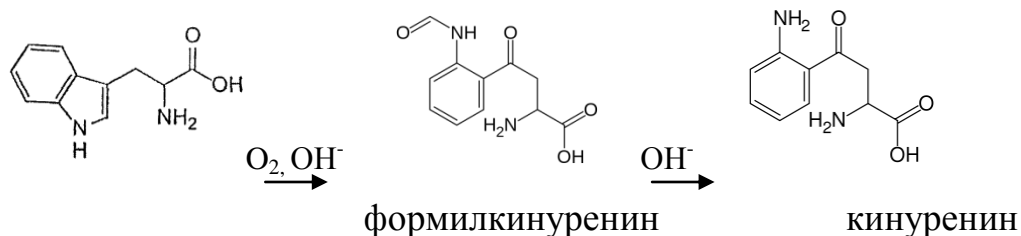


Рис.5.12 Схема окисления триптофана

Окисление тирозина и триптофана – процессы, медленно протекающие во времени в растворе. Однако в сильнощелочной среде в фазе анионообменных материалов, содержащих группы четвертичных аммониевых оснований, продукты окисления данных АК обнаруживаются после менее продолжительного срока работы мембран в растворах АК.

Кроме того, при длительном контакте с растворами ароматической АК помимо взаимодействия функциональных групп анионообменных материалов с данным типом органических амфолитов, возможны гидрофобные взаимодействия между ароматическими кольцами АК и полимерной матрицей анионообменного материала – π - π взаимодействия с образованием комплексов с переносом заряда.

Полученные результаты исследования структуры анионообменных материалов, методом ИК-спектроскопии, а также их поверхности при использовании АС- и СЭ-микроскопии, свидетельствуют, что обнаруженное органическое отравление анионообменных материалов является обратимым и может быть снижено не только промывкой кислотой (химическая регенерация), но и при электродиализе в интенсивном токовом режиме (электрохимическая регенерация). Это позволяет применять

электромембранные методы на стадии деминерализации в технологиях синтеза алифатических и ароматических АК.

ВЫВОДЫ

1. Вольт-амперные характеристики катионообменных мембран в водных растворах минеральной соли, содержащих разные аминокислоты, зависят от природы их бокового радикала, его размера и гидрофобности. Рост гидрофобности аминокислот в ряду Ala<Tyr<Phe<Trp приводит к сокращению длины плато ВАХ и увеличению угла его наклона, что связано с интенсификацией электроконвекции в запредельных условиях электродиализа у менее гидрофильной поверхности мембраны.

2. Гидрофобные свойства ароматических (Phe, Tyr) и алифатической (Ala) аминокислот также способствуют снижению гидрофильности поверхности анионообменной мембраны и приводят к сокращению длины плато вольт-амперной характеристики. Однако при электродиализе раствора, содержащего гетероциклическую аминокислоту, для анионообменной мембраны наблюдается увеличение длины плато предельного тока ВАХ и снижение величины предельной плотности тока, которая становится меньше, чем в растворе минеральной соли. Это обусловлено каталитическим действием индольной группы триптофана на реакцию диссоциации воды на межфазной границе мембрана-раствор при превышении предельной плотности тока, а также низкой подвижностью данной аминокислоты.

3. Величины потоков аминокислот различного строения через ионообменные мембраны при электродиализе определяются, в основном, объемом бокового радикала аминокислот и их подвижностью.

Увеличение потоков аминокислоты через анионообменную мембрану при длительном электродиализе в исследуемой системе без регенерации мембран происходит за счет сопряженного транспорта аминокислоты с ионами гидроксила – эффекта облегченной электромиграции, действие которого увеличивается с ростом каталитической активности мембраны по отношению к реакции диссоциации воды. Снижение потоков ионов минеральной соли при росте массопереноса аминокислоты в интенсивном токовом режиме наблюдается из-за конкурентного транспорта аминокислоты.

4. По мере роста степени гидратации катиона щелочного металла, увеличения его гидродинамического радиуса и уменьшения ионной подвижности в растворе и в мембране наблюдается рост массопереноса аминокислоты через катионообменную мембрану за счет ее сопряженного транспорта с минеральным катионом, присутствующим в смешанном растворе. С катионами, величина энергии гидратации которых больше, наблюдаются более высокие значения потоков аминокислоты через мембраны.

5. Совместный транспорт аминокислоты с галогенид-анионами через анионообменные мембраны также зависит от природы, подвижности и степени гидратации аниона. В интенсивном токовом режиме рост потока минеральных анионов сопровождается снижением потока аминокислоты из-за их конкурентного транспорта.

6. Электропроводность анионообменной мембраны после сорбции аминокислот, отличающихся строением бокового радикала, снижается в соответствии с уменьшением их подвижности в растворе и в мембране. Частичное замещение противоионов мембраны на ионы аминокислоты, подвижность которых меньше, чем у хлорид-анионов, приводит к меньшей электропроводности мембраны по сравнению с хлоридной формой.

7. Снижение электропроводности анионообменных мембран, изменения их структуры и состояния поверхности после длительной эксплуатации в растворах ароматических аминокислот обусловлены органическим отравлением мембран из-за специфических взаимодействий функциональных групп и матрицы с компонентами раствора. Методом ИК-спектроскопии обнаружены структурные изменения, связанные с процессами окисления тирозина и триптофана в фазе анионообменных материалов, содержащих группы четвертичных аммониевых оснований. Результаты химической и электрохимической регенерации показывают, что такое отравление является обратимым.

8. Использование метода электродеионизации для обессоливания растворов аминокислот характеризуется определенными преимуществами в сравнении

с методом электролиза, связанными с достижением более высокой степени обессоливания при допредельных токах. В запредельных условиях осуществляется более глубокое обессоливание, приводящее, однако, к увеличению потерь целевого продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka Y. Ion-exchange membranes: Fundamentals and Applications. – 2nd ed. / Y. Tanaka. – Amsterdam : Elsevier, 2015. – 522 p.
2. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation process / H. Strathmann – Amsterdam : Elsevier, 2004. – 348 p.
3. Березина Н. П. Электрохимия мембранных систем / Н. П. Березина. – Краснодар : изд-во КубГУ. – 2009. – 137 с.
4. Mikhaylin S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control / S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2016. – V. 229. – P. 34–56.
5. Bukhovets A. Fouling of anion-exchange membranes in electro dialysis of aromatic amino acid solution / A. Bukhovets, T. Eliseeva, Y. Oren // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – V.364. – P.339-343.
6. Сарапулова В. В. Влияние органических амфолитов на транспортные и электрохимические характеристики анионообменных мембран в модельных растворах вина : дис. ... канд. хим. наук : 020005 / В. В. Сарапулова. – Краснодар, 2016. – 192с
7. Стрельникова О. Ю. Электропроводность водных растворов аминокислот и ионообменных смол в аминокислотных формах: дис. ... канд. хим. наук / О. Ю. Стрельникова. – Воронеж, 2002. – 100 с.,
8. Елисеев С. Я. Ионный перенос в системах с катионообменными мембранами МК-40 и растворами глицина, аланина и лейцина: дис. ... канд. хим. наук / С. Я. Елисеев. – Воронеж, 1999. – 124 с.
9. Кондуктометрическое и вискозиметрическое исследование щелочных растворов глицина / Н. Г. Дьячкова, П. Н. Рожков, Л. А. Загородных, О. В. Бобрешова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2006. – Т.6, № 5. – С. 742-747.
10. Вязкость и электропроводность концентрированных растворов моногидрохлорида лизина / О. В. Бобылкина, О. В. Бобрешова, М. В.

Агупова, А. В. Сафонов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, – № 2. – С. 248-253.

11. Подвижности ионов глицина и аланина в солянокислых водных растворах при 25⁰С / И. В. Аристов, О. В. Бобрешова, С. Я. Елисеев, П. И. Кулинцов // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 361-364.

12. Стрельникова О. Ю. Механизмы электропроводности водных растворов аминокислот и ионообменных смол в аминокислотных формах / О. Ю. Стрельникова, О. В. Бобрешова, И. В. Аристов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т. 2, №5-6. – С. 497-513.

13. Агупова М. В. Вязкостные, электропроводящие и спектральные свойства растворов моногидрохлорида лизина / М. В. Агупова, О. В. Бобрешова, С. И. Карпов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 117-122.

14. Влияние фенилаланина на структуру профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40 / Е. А. Голева, В. И. Васильева, В. Ф. Селеменев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 5. – Р. 640 – 652.

15. Thermophysical property characterization of aqueous amino acid salt solutions containing α -aminobutyric acid / A. A. R. Garcia , Rh. B. Leron, A. N. Soriano, M.-H. Li // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2015. – V. 81. – P. 136–142.

16. Zabolotsky V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // Journal of Membrane Science. – 1993. – V.79. – P.181-198.

17. Невакшенова Е. Е. Электропроводность анионообменных мембран в растворах солей угольной, фосфорной и винной кислот / Е. Е. Невакшенова, Е. С. Коржова, Н. Д. Письменская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 6. – С. 893-900.

18. Заболоцкий В. И. Перенос ионов в мембранах. / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко – М.: Наука, 1996. – 392 с.

19. Березина Н. П. Гидрофильные свойства гетерогенных ионитовых мембран / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Ю. М. Вольфкович // *Электрохимия*. – 1994. – Т. 30, № 3. – С. 366-374.
20. Изучение распределения воды в гетерогенных ионообменных мембранах методом эталонной порометрии / Н. П. Березина, Ю. М. Вольфкович, Н. А. Кононенко, И. А. Блинов // *Электрохимия*. – 1987. – Т. 23, №7. – С. 912 – 916.].
21. Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes / A. Ellatar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia [et al.] // *Journal of Membrane Science* – 1998. – V. 143. – P. 249–261.
22. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids / N. Pismenskaya, E. Laktionov, V. Nikonenko [et al.] // *Journal of Membrane Science* – 2001. – V. 181. – P. 185–197.
23. Бадесса Т. С. Перенос многозарядных ионов через ионообменные мембраны при электродиализе: дис. ... канд. хим. наук / Т. С. Бадесса. – Воронеж, 2015. – 143с.
24. Влияние фенилаланина на структуру профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40 / Е. А. Голева, В. И. Васильева, В. Ф. Селеменев [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2016. – Т. 16, № 5. – Р. 640 – 652.
25. Электропроводность катионо- и анионообменных мембран в растворах амфолитов / Н. Д. Письменская, Е. И. Белова, В. В. Никоненко, К. Ларше // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44, № 11. – С. 1381-1387.
26. Transport properties of ion-exchange membrane systems in LysHCl solutions / N. Pismenskaya, K. Igritskaya, E. Belova [et al.] // *Desalination*. – 2006. – V. 200 – P. 149-151.
27. Anomalous concentration dependences of specific electroconductivity of ion-exchange membranes equilibrated with ampholyte-containing solutions / V. V.

Sarapulova, E. E. Nevakshenova, N. D. Pismenskaya [et. al] // *Procedia Engineering*. – 2012. – V. 44. – P. 1515 – 1516.

28. Березина Н. П. Влияние природы противоиона на электрохимические и гидратационные свойства сульфокатионообменной мембраны МК-40 / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина // *Электрохимия*. – 1993. – Т.29, №8. – С. 955-959.

29. Бобрешова О. В. Электропроводящие и равновесные свойства электромембранных систем с растворами аминокислот / О. В. Бобрешова, П. И. Кулинцов, Л. А. Новикова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2004. – Т.4, спец. выпуск. – С. 211-216.

30. Механизмы электротранспорта в системах ионообменная мембрана – раствор аминокислоты / П. И. Кулинцов, О. В. Бобрешова, И. В. Аристов [и др.] // *Электрохимия*. – 2000. – Т.36, №3. – С. 365-368.

31. Рязанов А. И. Электропроводность ионообменных мембран в растворах аминокислот / А. И. Рязанов, Е. Г. Доманова, А. А. Добрынина // *Журнал прикладной химии*. – 1976. – Т.49, № 5. – С. 1056-1060.

32. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions. Effect of ampholyte nature / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – V. 479. – P. 28–38.

33. Электропроводность гетерогенных ионообменных мембран в растворах, содержащих аминокислоты / И. В. Аристов, О. В. Бобрешова, С. Я. Елисеев // *Электрохимия*. – 1999. – Т.35, №6. – С. 714-718.

34. Электропроводность мембраны МА-41 и межфазная разность потенциалов в электромембранной системе МА-41/Gly+NaOH / Н. Г. Дьячкова, Л. А. Загородных, А. В. Паршина, О. В. Бобрешова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2006. – Т.6. №1, - С. 130-138.

35. Бобрешова О. В. Кондуктометрическое исследование ионного состава катионообменной мембраны МК-40 в растворах аминокислот / О. В.

Бобрешова, Л. А. Новикова // *Электрохимия*. - 2003. - Т. 39, № 4. – С. 480-484.

36. Электропроводность систем с анионообменными мембранами МА-41 и щелочными растворами глицина / Н. Г. Дьячкова, Л. А. Загородных, О. В. Бобрешова // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 42, №3. – С. 319–323.

37. Determination of the pK_a of poly(4-vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage / L. Franck-Lacaze, P. Sizat, P. Huguet // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – V. 326. – P. 650-658.

38. Малиновская Е. М. Особенности электродиализа амфотерных электролитов / Е. М. Малиновская, В. А. Шапошник, Н. И. Исаев // *Теория и практика сорбционных процессов*. – 1974. – № 9. – С. 158-161.

39. U.S.Pat.2.723.229. Electrolytic process for the separation of amfoteric metals / G. W. Bodamer. – 1955.

40. Novel membrane concept for internal pH control in electrodialysis of amino acids using a segmented bipolar membrane (sBPM) / O. M. Kattan Read, H. J. Kuenen, H. J. Zwijnenberg, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – V. 443. – P. 219-226.

41. Войтович И. М. К вопросу об электродиализной очистке маннита / И. М. Войтович, В. А. Шапошник, В. В. Котов // *Теория и практика сорбционных процессов*. – 1976. – № 11. – С. 106-108.

42. Елисеева Т. В. Эффекты циркуляции и облегчённой электромиграции аминокислот при электродиализе с ионообменными мембранами / Т. В. Елисеева, В. А. Шапошник // *Электрохимия*. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 73-79.

43. Шапошник В. А. Облегчённая электромиграция биполярных ионов в растворах глицина через ионообменные мембраны / В. А. Шапошник, Т. В. Елисеева, А. Ю. Текучёв [и др.] // *Электрохимия*. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 195-201.

44. Заболоцкий В. И. Исследование процесса глубокой очистки аминокислот от минеральных примесей электродиализом с ионообменными

мембранами / В. И. Заболоцкий, Н. П. Гнусин, Л. Ф. Ельникова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59. – №1. – С. 140-145.

45. Васильева В. И. Лазерно-интерферометрическое исследование барьерного эффекта при электродиализе растворов аминокислот / В. И. Васильева, Т. В. Елисеева // Электрохимия. – 2000. – Т.36, №1. – С. 35-40.

46. Елисеева Т. В. Электродиализ растворов аминокислот с применением биполярных ионообменных мембран / Т. В. Елисеева, А. Ю. Текучев, В. А. Шапошник, И. Г. Луцник // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, - № 4 . – С. 492 - 495.

47. Bukhovets A. E. Separation of amino acids mixtures containing tyrosine in electromembrane system / A. E. Bukhovets, A. M. Savel'eva, T. V. Eliseeva // Desalination. – 2009. – V. 241. – С. 68-74.

48. Шапошник В. А. Разделение валина, лизина и глутаминовой кислоты электродиализом с ионообменными мембранами / В. А. Шапошник, В. Ф. Селеменев, Н. Н. Полянская – Хельдт // Журнал прикладной химии. – 1990. – №1. – С. 206-209.

49. Transport properties of amino acid ions at isoelectric point in electrodialysis / F. Yuan, Q. Wang, P. Yang, W. Cong // Separation and Purification Technology. – 2016. – V.168. – P. 257-264.

50. Kattan Readı O. M. Separation of complex mixtures of amino acids for biorefinery applications using electrodialysis [Text] / O.M. Kattan Readı, M. Girones, K. Nijmeijer // Journal of Membrane Science. – 2013. – V.429.– P .338-348.

51. Транспорт аминокислот в электромембранных системах / О. В. Бобрешова, И. В. Аристов, П. И. Кулинцов [и др.] // Мембраны. – 2001. – №7.– С. 3-12.,

52. Учет гетерогенной химической реакции протонирования при переносе аминокислот через межфазную границу мембрана/раствор / И. В. Аристов, О. В. Бобрешова, П. И. Кулинцов, Л. А. Загородных // Электрохимия. – 2001. – Т.37, №2. – С. 479-482.

53. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes. Current–voltage characteristics / N. Pismenskaya, V. Nikonenko, B. Auclair, G. Pourcelly // *J. Membrane Science*. – 2001. – V.189. – P. 129-140.
54. Гребень В. П. Формирование предельного состояния на ионообменных мембранах в электролитах различной природы / В. П. Гребень, В. Л. Лацков, Н. Я. Коварский, И. Г. Родзик // *Электрохимия*. – 1986. – Т. 22, № 2, – С. 175-179.
55. Phenomenon of two limiting currents in a system containing an anion exchange membrane and hydrophosphate ions / E. Belashova, N. Pismenskaya, G. Pourcelly [et al.] // *Ion transport in organic and inorganic membranes. Conference proceedings*. – 2016. – P. 50-51.
56. The influence of current density on the electrochemical properties of anion-exchange membranes in electro dialysis of phenylalanine solution / A. Bukhovets, T. Eliseeva, N. Dalthrope, Y. Oren, *Electrochimica Acta*. – 2011. – V.56. – P.10283-10287.
57. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E. D. Belashova, N. A. Melnik, N. D. Pismenskaya, [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2012. – 59. – P.412-423.
58. Влияние структурных изменений на вольт-амперные характеристики анионообменных мембран после их длительного контакта с растворами амфолитов / Е. Д. Белашова, Е. А. Минакова, О. А. Харченко, Н. Д. Письменская // *Собционные и хроматографические процессы*. – 2016. – Т. 16, № 5. – С. 653-662.
59. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах / Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко, Н. А. Мельник [и др.] // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48, №6. – С. 677- 697.
60. Lu J. Numerical simulation of the electrodeionization (EDI) process accounting for water dissociation / J. Lu, Y.-X. Wang, J. Zxu // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V.55, №8 – P. 2673- 2686.

61. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах / Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко, Е. И. Белова [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т.43, №3, – С. 325-345.
62. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах / В. И. Заболоцкий, В. В. Бугаков, М. В. Шарафан, Р. Х. Чермит // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, №6. – С. 721-731.
63. Бугаков В. В. Влияние морфологии поверхности анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов в условиях постоянства толщины диффузионного слоя / В. В. Бугаков, В. И. Заболоцкий, М. В. Шарафан // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т.10. – №1.– С.870 -879.
64. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochimica Acta*. – 1984. – V.29, №2. – P.151-158.
65. Заболоцкий В. И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, Н. П. Гнусин // *Успехи химии*. – 1988. – Т.57, №8. – С. 1403-1414.
66. Дамаскин Б. Б. *Электрохимия* / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия, 2001. – 624с.,
67. Харкац Ю. И. О механизме возникновения запредельных токов на границе ионообменная мембрана/электролит / Ю. И. Харкац // *Электрохимия*. – 1985. – Т. 21, №7. – С.974-977.
68. Волгин В. М. Численное решение проблемы предельного тока для электроосаждения меди из растворов сульфата меди и серной кислоты в условиях естественной конвекции / В. М. Волгин, А. П. Григин, А. Д. Давыдов // *Электрохимия*. – 2003. – Т.39. – С.335-349.
69. Zabolotsky V. I. On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of salt ions in the course of dilute solution electrodialysis / V. I.

Zabolotsky, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. – 1996. – V. 119. – P.171-181.

70. Моделирование и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в электромембранной ячейке / А. В. Письменский, М. Х. Уртенев, В. В. Никоненко [и др.] // *Электрохимия*. – 2012. - Т. 48, №7. – С. 830-841.

71. Духин С. С. Электроосмос второго рода и неограниченный рост тока в смешанном монослое ионита / С. С. Духин, Н. А. Мищук, П. В. Тахистов // *Коллоидный журнал*. – 1989. – Т.51, №3. – С.616-618.

72. Рубинштейн И. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной / И. Рубинштейн, Б. Зальцман, И. Прец, К. Линдер // *Электрохимия*. – 2002. – Т.38, №8. – С.956-967.

73. Rubinstein I. Electric fields in and around ion-exchange membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, O. Kedem // *Journal of Membrane Science*. – 1997. – V.125. – P.17-21.

74. Choi J.-H. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane / J.-H. Choi, H.-J. Lee, S. -H. Moon // *Journal of Colloid Interface Science*. – 2001. – V. 238, №1. – P.188 -195.

75. Belova E. I. The effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer / E. I. Belova, G. Yu. Lopatkova, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Journal of Physical Chemistry*. – 2006. – V.110. – P. 13458-13469.

76. Шапошник В. А. Перенос водородных и гидроксидных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока / В. А. Шапошник, О. А. Козадерова // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48, №8. - С.870-875.

77. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / V. Nikonenko, N. Pismenskaya, E. Belova [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – V.160. – P. 101- 123.

78. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко, М. Х. Уртенев [и др.] // Электрохимия. – 2012. – Т.48, №7. – С.766-777.
79. Churaev N. Slippage of liquids over lyophobic solid surfaces / N. Churaev, V. Sobolev A. Somov // Journal of Colloid Interface Science. – 1984. – V.97. – P. 574-581.
80. Жильцова А. В. Влияние гидрофобности поверхности сульфокатионообменных мембран на развитие электроконвективной неустойчивости в стратифицированных системах / А. В. Жильцова, В. И. Васильева, М. Д. Малыхин [и др.] // Вестник ВГУ, серия Химия, биология, фармация. – 2013. – №2. – С. 35- 37.,
81. Evolution with time of hydrophobisity and micro relief of a cation-exchange membrane surface and its impact on over limiting mass transfer / N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, N. A. Melnik [et al.] // Journal of Physical Chemistry. – 2012. – V. 116. – P. 2145 – 2161.
82. Физико-химические свойства и морфология поверхности гетерогенных ионообменных мембран после температурной модификации / Э. М. Акберова, В. И. Колганов, Д. В. Коротков, С. В. Бабичев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 5. – P. 631-639.
83. Танака Ё. Массоперенос в пограничном слое и в ионообменной мембране: механизм концентрационной поляризации и диссоциации воды / Ё. Танака // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, №7. – С.739-755.
84. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих — Москва, 1962. – 492 с.
85. Заболоцкий В. И. Влияние природы ионогенных групп на константу диссоциации воды в биполярных ионообменных мембранах / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, Н. П. Гнусин // Электрохимия. – 1986. - Т.22, № 12. – С. 1676-1679.

86. Заболоцкий В.И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, Н. П. Гнусин // Успехи химии. – 1988. – Т.57, №8. – С. 1403-1414.
87. Заболоцкий В. И. Исследование процесса электродиализного обессоливания разбавленного раствора электролита в мембранных каналах / В. И. Заболоцкий, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко // Электрохимия. – 1990. – Т.26. №6 – С.707 -713.
88. Шапошник В. А. Транспорт глицина через ионообменные мембраны при электродиализе / В. А. Шапошник, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, №6. – С. 794-975.
89. Nikonenko V. V. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives / V. V. Nikonenko, A. V. Kovalenko, M. K. Urtenov [et al.] // Desalination. – 2014. – V. 342. – P.85-106.
90. Eliseeva T. V. Demineralization and separation of amino acids by electro dialysis with ion-exchange membrane. / T. V. Eliseeva, V. A. Shaposhnik, I. G. Luschik // Desalination. – 2002. – V. 149. – P. 405-409.
91. Kedem O. Reduction of polarization in electro dialysis by ion-conducting spacers / O. Kedem // Desalination. – 1975. – V. 16.– P. 105–118.
92. The effect of ion conducting spacers on mass transfer, numerical analysis and concentration field visualization by means of laser interferometry / V. A. Shaposhnik, O. V. Grigorchuk, E. N. Korzhov [et al.] // Journal of Membrane Science. – 1998. – V. 139. – P. 85–96.
93. Demineralization of water by electro dialysis with ion exchange membranes, grains and nets / V. A. Shaposhnik, N. N. Zubets, B. E. Mill, I. P. Strigina // Desalination. – 2001. – V.133. – P. 211-214.
94. Белобаба А. Г. Электродиализ разбавленных растворов в аппарате с профилированными ионообменными мембранами / А. Г. Белобаба, М. В. Певницкая, А. А. Козина, Г. З. Нефедова, Ю. Г. Фрейдлин // Известия СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. – 1980. – Т. 4. – Вып.12, №9. – С.161-165.

95. Заболоцкий В. И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В. И. Заболоцкий, С. А. Лоза, М. В. Шарафан // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41, №10. – С.1185-1192.
96. Description of mass transfer characteristics of ED and EDI apparatuses by using the similarity theory and compartmentation method / V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, A. G. Istoshin [et al.] // *Chemical Engineering and Processing*. – 2008. – V.47. – P.1118-1127.
97. Alvarado L. Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications / L. Alvarado, A. Chen // *Electrochimica Acta*. – 2014. - Vol. 132 – P. 583 – 597.
98. Электродеионизация раствора аминокислоты / И. Г. Лущик., Т. В. Елисеева, В. А. Шапошник, А. С. Терешенко // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2003. – № 3 – P. 722 -730.
99. Transport of basic amino acids through the ion-exchange membranes and their recovery by electrodialysis / T. V. Eliseeva, V. A. Shaposhnik, E. V. Krisilova, A. E. Bukhovets // *Desalination*. – 2009. – V.241. – P. 86-90.
100. Yuan F. Influence of different resins on the amino acid recovery by resin-filling electrodialysis / F. Yuan, Q. Wang, P. Yang [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – V.153. – P. 51-59.
101. The desalination of a mixed solution of an amino acid and an inorganic salt by means of electrodialysis with charge-mosaic membranes / K. Sato , T. Sakairi , T. Yonemoto, T. Tadaki // *Journal of Membrane Science*. – 1995. – V.100. – P. 209-216.
102. Массоперенос тирозина при деминерализации методом электродиализа / Т. В. Елисеева, Л. А. Дремина, А. Е. Буховец [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2010. – Т. 10, №3. – С. 471-477.
103. Деминерализация растворов тирозина и фенилаланина при электродиализе с использованием гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран / Т. В. Елисеева, А. Ю. Харина, И. В. Воронюк [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2013. – Т.13, №5. – С. 647-654.

104. Recovery of gamma-aminobutyric acid (GABA) from reaction mixtures containing salt by electrodialysis / Ya. Wang, Z. Zhang, Ch. Jiang, T. Xu // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – V.170. – P. 353-359.
105. Gernigon G. Whey Processing Demineralization / G. Gernigon, P. Schuck, R. Jeantet, H. Burling // *Encyclopedia of Dairy Sciences*. – 2nd Ed. – 2011. – P. 738-743.
106. Effect of concentrate solution pH and mineral composition of a whey protein diluate solution on membrane fouling formation during conventional electrodialysis / E. Ayala-Bribiesca, M. Araya-Farias, G. Pourcelly, L. Bazinet // *Journal of Membrane Science* – 2006. – V. 280. – P.790-801.
107. Soy sauce desalting by electrodialysis / M. Fidaleo, M. Moresi, A. Cammaroto [et al.] // *Journal of Food Engineering*. – 2011. – V. 110. – P.175-181.
108. An approach to fouling characterization of an ion-exchange membrane using current-voltage relation and electrical impedance spectroscopy / J. S. Park, J. H. Choi, K. Yeon, S. H. Moon [et al.] // *Journal of Colloid Interface Science*. – 2006. – V.294. – P. 129-138.
109. Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration / C. Casademont, Ph. Sizat, B. Ruiz [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – V.328. – P.238-245.
110. High-sensitivity sequence determination of proteins quantitatively recovered from sodium dodecyl sulfate gels using an improved electrodialysis procedure / A. S. Bhowan, J. E. Mole, F. Hunter, J. C. Bennett // *Analytical biochemistry*. – 1980. – V.1903. – P.184-190.
111. Concentration and selective separation of bioactive peptides from an alfalfa white protein hydrolysate by electrodialysis with ultrafiltration membranes / L. Firdaous, P. Dhulster, J. Amiot [et al.] // *Journal of Membrane Science* – 2009. – V. 329. – P. 60-67.
112. Sadrzadeh M. Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis / M. Sadrzadeh, A. Razmi, T.

- Mohammadi // Separation and Purification Technology. – 2007. – V.54. – P.147-156.
113. The effect of dry matter and salt addition on cheese whey demineralization / L. Diblíková, L. Curda, J. Kin // International Dairy Journal. – 2013. – V. 31. – P. 29-33.
114. Impact of water splitting phenomenon during electrodialysis with ultrafiltration membranes on peptide selectivity and migration / A. Doyen, C. Roblet, L. Beaulieu [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2013. – V.428. – P.349-356.
115. Майстер А. Биохимия аминокислот / А. Майстер; Пер. с англ. Г. Я. Виленкиной, Е. В. Горячевой и др.; под. ред. А.Е. Браунштейна. – М.: ИИЛ, 1961. – 531с.
116. Якубке Х.-Д. Аминокислоты, пептиды, белки / Х.-Д. Якубке, Х. Ешкайт; Пер. с нем. Н. П. Запеваловой, Е. Е. Максимова; под ред. Ю. В. Митина. – М.: Мир, 1985. – 82 с.
117. Химическая энциклопедия / под ред. Н. С. Зефирова – М. : Большая российская энциклопедия. – 1998. – Т.5. – 783 с.
118. Котова Д. Л. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах: учебное пособие по специальностям химия, фармация, биология / Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Т. В. Елисеева. – Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. – 54 с.
119. Определение аминокислот в виде комплексов с медью / Е. Р. Рошаль, Н. Г. Демина, А. Ф. Шолин, Н. Ф. Румянцева // Химико-фармацевтический журнал. – 1988. –Т. 2, №6. – С.30-37.
120. Основы аналитической химии. Практическое руководство / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2003. – 463с.
121. ГОСТ 4192-82: Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ. – Введен 1983-01-01. – М.: Изд-во Стандартиформ, 1982. – 7с.

122. Николаев Н. С. Аналитическая химия фтора. / Н. С. Николаев, С. Н. Суворова, Е. И. Гурович – М.: Наука, 1970. – 196с.
123. Мембраны МА-40: техническое описание: разработчик и изготовитель ООО Щекиноазот – п. Первомайский, Россия, 2с
124. Мембраны МА-41: техническое описание: разработчик и изготовитель ООО Щекиноазот – п. Первомайский, Россия, 2с.
125. Мембраны МК-40: техническое описание: разработчик и изготовитель ООО Щекиноазот – п. Первомайский, Россия, 2с.
126. ГОСТ 20301-74: Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия / Введ. 1976 – 01 – 01 . М.: Изд-во Стандартиформ, 1974. – 24с.
127. Информация о Lewatit S1428: техническое описание: разработчик и изготовитель LANXESS Deutschland – GmbH, 2011. – 4с.
128. Информация о Lewatit S6328A: техническое описание: разработчик и изготовитель LANXESS Deutschland – GmbH, 2011. – 4с.
129. Березина Н. П. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Г. А. Дворкина, Н. В. Шельдешов - Краснодар, 1999. - 82 с.
130. Шапошник В. А. Кинетика электродиализа / В. А. Шапошник. – Воронеж: ВГУ, 1989. – 176 с.
131. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. / В. А. Углянская, Г. А. Чикин, В. Ф., Селеменев, Т. А. Завьялова. - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1989. – 208 с.
132. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран / В. И. Васильева, Л. А. Битюцкая, Н. А. Зайченко [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8, вып. 2 – С. 260-271.
133. Рыков С. А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / С. А. Рыков, под ред. В. И. Ильина, А. Я. Шика. – С-Пб.:Наука. – 2001. – 53с.

134. Магонов С. Н. Сканирующая силовая микроскопия полимеров и родственных материалов / С. Н. Магонов // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – Т.38, № 1 – С. 143-182.
135. Яминский И. В. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров / И. В. Яминский. – М. : Научный мир, 1997. – 88 с.
136. Бухарев А. А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии (обзор) / А. А. Бухарев, Д. В. Овчинников, А. А. Бухарева // Заводская лаборатория. – 1997. – Т.66., №5. – С. 10 – 25.
137. Scanning Probe Microscopy Software “FemtoScan Online” [электронный ресурс] // Moscow : Advanced Technologies Center. – URL: <http://www.nanoscopy.net>
138. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель; пер. с нем. Л. Н. Петровой; под ред. Ю. П. Адлера. – М.: Мир, 1994. – 268с.
139. Исследование гидратационных характеристик фенилаланина и тирозина методом термического анализа / Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, Д. С. Бейлина [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы – 2002. – Т.4, №4. – С. 307-309.
140. Афанасьев В. И. Структурные характеристики гидратных комплексов аминокислот в водных растворах / В. И. Афанасьев, Е. Ю. Тюнина, В. В. Рябова // Журнал структурной химии. – 2004. – Т.45, №5. – С. 883-888.
141. Nozaki Y. The solubility of amino acids and two glycine peptides in aqueous ethanol and dioxane solutions / Y. Nozaki, C. Tanford // Journal of biological chemistry. – 1971. – V. 246, №7. – P. 2211-2217.
142. Spreading of liquid drops over porous substrates / V. M. Starov, S. A. Zhdanov, S. R. Kosvintsev [et al.] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2003. – V. 104. – P. 123–158.
143. Заболоцкий В. И. Об аномальных вольт-амперных характеристиках щелевых мембранных каналов / В. И. Заболоцкий, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко // Электрохимия. – 1986. – Т.22, №.11 – С.1513-1518.

144. Козадерова О. А. Кинетические характеристики ионообменной мембраны в растворах аминокислот / О. А. Козадерова, В. А. Шапошник // Электрохимия. – 2004. — Т. 40, № 7. – С.798-804.
145. Ньюмен Дж. Электрохимические системы / Дж. Ньюмен. – М.: Мир, 1977. – 464с.
146. Елисеева Т. В. Особенности вольт-амперных и транспортных характеристик анионообменных мембран при электродиализе растворов, содержащих алкилароматическую аминокислоту и минеральную соль / Т. В. Елисеева, А. Ю. Харина // Электрохимия. — 2015. — Т. 51, № 1. - С. 74-80.
147. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина – Л.: Химия, 1981. – 488с.
148. Акберова Э. М. Структурно-обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран: дис. ... канд. хим. наук / Э. М. Акберова – Воронеж, 2015. – 208 с.]
149. Березина Н. П. Гидрофильные свойства гетерогенных ионитовых мембран / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Ю. М. Вольфович // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 3. – С. 366-374.
150. Акберова Э. М. Структурные и физико-химические характеристики анионообменных мембран МА-40 и МА-41 после термохимического воздействия / Э. М. Акберова, М. Д. Малыхин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, Вып. 2. – С. 232-239.
151. Shani V. K. Chronopotentiometric studies on dialytic properties of glycine across ion-exchange membranes / V. K. Shani, S. K. Thampy, R. Rangarajan // Journal of Membrane Science. – 2002. – V.203. – P. 43-51.
152. Cowan D. A. Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells / D. A. Cowan, J. H. Brown // J. Ind. Eng. Chem. – 1959. – V. 51. – P. 1445-1448.
153. Буховец, А. Е. Массоперенос тирозина и фенилаланина в электромембранных системах: дис. ... канд. хим. наук / А. Е. Буховец. – Воронеж, 2011. – 151 с.

154. Ионный обмен / под ред. Я. М. Мариинского: пер. с англ. Б. В. Москвичева, О. К. Стефановой, А. Б. Шейнина. – М.: Мир, 1968. - 566 с.
155. Нифталиев С. И. Изучение процесса переноса электрического тока в системе гетерогенная ионообменная мембрана – раствор нитрата аммония / С. И. Нифталиев, О. А. Козадерова, К. Б. Ким // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. Т. 18, №2. – С. 232-240.
156. Siminiceanu I., Cotet I. L. Electrodialysis of ammonium sulfate solutions: Experimental study and mathematical modelling // Scientific Study & Research. – 2005. – V. VI, №2. – С. 205-210.
157. Сопряженный транспорт ионов аммония с водородными и гидроксильными ионами при электродиализе в области сверхпредельных плотностей тока / О. М. Аминов, В. А. Шапошник, А. А. Губа, А. Е. Куценко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, Вып. 6. – С.816-822.
158. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin // Advances in Colloid and Interface Science. – 2008. - V.139. – P. 3–28.
159. Муравьев Д. Н. Ионный обмен в пересыщенных растворах II Расчет работы образования критических зародышей некоторых аминокислот из пересыщенных растворов / Д. Н. Муравьев, С. А. Фесенко // Журнал физической химии. – 1982. – Т.56, №8. – С.1960-1964.
160. Муравьев Д. Н. Исследование сверхэквивалентной сорбции цвиттерлитов / Д. Н. Муравьев, О. Н. Обрезков // Журнал физической химии. – 1986. – Т.60, №2. – С. 396-398.
161. Хохлова О. Н. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновными анионитами / О. Н. Хохлова, Н. Г. Распопина// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2000. – Т. 1, Вып. 3. – С. 95-105.

162. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил; Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
163. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси ; пер. с англ. К. П. Куплетской, Л. М. Эйпштейн; под. ред. А. А. Мальцева. – М. : Мир, 1965. – 216 с.
164. Физер Л. Органическая химия. Углублённый курс. / Л. Физер, М. Физер. – М.: Химия, 1966. – Т.2. - 680с.
165. Селеменев В. Ф. Меланоидины / В. Ф. Селеменев - Воронеж: Воронеж. Гос. Ун-т, 2004. - 195с.
166. Меланиновые пигменты *padsoniella nigra* / Е. Л. Рубан, С. П. Лях, И. М.Хрулева, И. А. Титова // Известия Академии Наук СССР. – 1969, №1. – С.134-148.