



УДК 577.112.387: 543.2

## Разделение водно-солевых растворов фенилаланина электродиализом при использовании мембран с разной массовой долей сульфокатионообменной смолы

© 2021 Васильева В.И., Сауд А.М., Акберова Э.М.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

Поступила в редакцию 15.06.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3634

Установлены закономерности разделения водно-солевых растворов фенилаланина методом электродиализа, выбраны условия эффективного и селективного выделения целевого компонента подбором мембраны с заданными свойствами. В состав модельного раствора, имитирующего производственные воды в технологии микробиологического синтеза, входила ароматическая аминокислота фенилаланин (0.05 М) и хлорид натрия (0.01 М). Использованы экспериментальные мембраны с различной массовой долей сульфокатионообменной смолы. Гетерогенные ионообменные мембраны получены горячим вальцеванием гомогенизированной смеси измельченного ионообменника с полиэтиленом. Транспортные характеристики и особенности переноса компонентов разной природы через экспериментальные мембраны исследовали в гальваностатическом режиме с использованием семисекционного электродиализатора при его горизонтальной ориентации. Установлено влияние содержания ионообменника в мембране на особенности транспорта ионов минеральной соли и аминокислоты, величины фактора разделения и степени деминерализации растворов. Показано, что изменение содержания сульфокатионообменника в мембранах от 45 до 70 масс.% при электродиализе смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли позволяет в 1.5 раза увеличить скорость массопереноса минерального иона. Для всех экспериментальных мембран зависимости фактора разделения характеризуются экстремумами, приходящимися на интервал превышения величины предельного диффузионного тока  $i_{lim}$  в 2-3 раза. Максимальная эффективность разделения установлена для катионообменной мембраны с содержанием смолы 70%. При превышении величины предельного диффузионного тока в 2 раза с ростом содержания смолы в мембране установлено увеличение фактора разделения в 1.5 раза. При этом степень деминерализации раствора для мембраны с максимальным содержанием ионообменника составляет 40-60%. Возможность практически полной деминерализации раствора для мембраны с содержанием смолы 70 масс. % установлена при превышении предельного тока в 6 раз.

Выявлена роль электроконвекции в увеличении потерь целевого продукта аминокислоты при сверхпредельных токовых режимах электродиализа. Показано, что основной причиной роста переноса аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану в интенсивных токовых режимах является электроконвективное перемешивание раствора на межфазной границе, негативно влияющее на процесс диссоциации воды и разрушающее барьерное действие примембранных слоев раствора с высоким значением показателя рН. Установлена возможность глубокой деминерализации водно-солевого раствора фенилаланина с потерями целевого продукта не более 0.2% при использовании мембраны с массовой долей сульфокатионообменной смолы 70 масс.% в интенсивных токовых режимах.

**Ключевые слова:** разделение, деминерализация, электродиализ, фенилаланин, минеральная соль, ионообменные мембраны, доля сульфокатионообменной смолы.

### Введение

Достижения в области биотехнологии усилили потребность в разработке эффективных процессов разделения и очистки

биохимических веществ и натуральных продуктов. Аминокислоты, которые находят применение в химической, сель-

скохозяйственной, пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, обычно производятся в процессе микробиологического синтеза, гидролиза белка или химического синтеза. Наиболее перспективен и экономически выгоден микробиологический синтез [1]. В результате микробиологического синтеза ароматической аминокислоты фенилаланина целевой продукт и производственные промывные воды содержат такие вещества как минеральные соли и сахар. Для решения проблемы выделения аминокислоты из смеси с сильными электролитами используются ионообменные и мембранные технологии [2-4]. Одним из перспективных мембранных методов является электродиализ с ионообменными мембранами [5-10].

Известно, что функциональные и транспортные характеристики ионообменных мембран определяются различными параметрами, такими как свойства их поверхности, структура, состав и способ изготовления [11-13]. Селективные и транспортные характеристики мембран для электродиализа можно оптимизировать, варьируя их состав (ионообменная смола, инертное связующее и добавки) и физические параметры (толщина, дисперсность, пористость и т.д.) [14-16]. При электродиализе разбавленных растворов существенно влияют на эффективность процесса разделения поверхностные свойства ионообменных мембран. Параметры поверхности мембраны оказывают сильное влияние на развитие эффектов, связанных с концентрационной поляризацией: в первую очередь, на интенсивность электроконвекции и генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов, возникающих на границе раздела мембрана / раствор [17-19].

Целью данной работы является изучение влияния массовой доли сульфокатионообменной смолы на транспортные характеристики экспериментальных гетерогенных мембран и эффективность процесса разделения водно-солевых растворов фенилаланина методом электродиализа.

## Экспериментальная часть

**Объекты исследования.** В работе использовали экспериментальные образцы гетерогенных сильнокислотных катионообменных мембран Ralex CM («MEGA» a.s., Чехия) с массовой долей ионообменной смолы от 45 до 70% и высокоосновную анионообменную мембрану Ralex AM («MEGA» a.s., Чехия) с массовой долей ионообменной смолы 65%. Гетерогенные ионообменные мембраны получены горячим вальцеванием гомогенизированной смеси измельченного ионообменника с полиэтиленом. Фиксированными группами катионообменных мембран и анионообменной мембраны являются сульфогруппы  $-SO_3^-$  и четвертичные аминогруппы  $-N^+(CH_3)_3$ , соответственно. В качестве армирующей ткани использован полиэстер (PES). Физико-химические свойства экспериментальных ионообменных мембран представлены в табл. 1. Сравнительный анализ физико-химических характеристик мембран показал, что с увеличением содержания ионообменника от 45 до 70% увеличиваются величины полной обменной емкости ПОЕ на 25%, и влагосодержания в 1.5 раза.

Исследование транспортных характеристик сульфокатионообменных мембран с разной массовой долей ионообменника проведено при электродиализном разделении модельных смешанных растворов ароматической аминокислоты фенилаланина (0.05 М) и хлорида натрия (0.01М). В исследуемых водных растворах аминокислота находилась преимущественно в биполярной форме, так как рН растворов имел величины 5.6-6.0, близкие к значению изоэлектрической точки фенилаланина  $pI=5.91$ . При этом содержание фенилаланина в катионной форме составляло 0.09-0.04%, в анионной форме находилось 0.03-0.06%, а в виде биполярных ионов 99.88-99.90%.

**Методы исследования.** Электродиализ растворов выполняли в гальваностатическом режиме с использованием семисек

Таблица. 1. Физико-химические свойства мембран с различной массовой долей сульфокатионообменной смолы

Table. 1. Physical and chemical properties of experimental membranes with different mass fractions of sulfonated cation-exchange resin

Мембрана	Содержание ионообменника, масс. %	ПОЕ, ммоль/г набух. мембр	ПОЕ, ммоль/г сух. мембр	$W$ , г <sub>H2O</sub> /г набух. мембр, %	$d$ , мкм	Ионогенные группы
Ralex CM	45	1.88± 0.07	2.66± 0.09	29±2	540±20	-SO <sub>3</sub> H
	50	1.90± 0.02	2.83± 0.02	33±1	550±10	
	55	1.93± 0.05	3.00± 0.07	36±2	585±5	
	60	2.07± 0.04	3.38± 0.07	39±1	610±5	
	65	2.16± 0.06	3.76± 0.09	42±1	655±5	
	70	2.34± 0.05	4.23± 0.09	45±2	715±15	
Ralex AM	65	0.97± 0.04	1.57± 0.04	38±1	690±10	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

ПОЕ – полная обменная емкость;  $W$  – влагосодержание,  $d$  – толщина мембраны в набухом состоянии. ТЕС – total exchange capacity;  $W$  – water content,  $d$  – the thickness of the membrane in the swollen state.

ционного электродиализатора при его горизонтальной ориентации. Схема электродиализной ячейки представлена на рис. 1. В центральной секции деминерализации (4) активная площадь мембран составляла  $4.2 \times 1.8$  см<sup>2</sup>; межмембранное расстояние 0.2 см. Во всех других секциях межмембранное расстояние составляло 1.0 см.

В секцию деминерализации (4) подавался исследуемый индивидуальный раствор хлорида натрия с концентрацией 0.01 моль/дм<sup>3</sup>, приготовленный из фиксана соответствующим разведением, или его смешанный раствор с фенилаланином

$C(\text{Phe})=0.05$  моль/дм<sup>3</sup>. В смежных с исследуемой секциях концентрирования (3 и 5) находилась дистиллированная вода. Для создания условий избирательной поляризации исследуемых мембран [20, 21] в буферные камеры (2 и 6) подавались растворы хлорида натрия с концентрацией 0.10 моль/дм<sup>3</sup>, приготовленные по навеске. Через электродные камеры (1 и 7) пропускали 0.50 моль/дм<sup>3</sup> раствор сульфата натрия, приготовленный по навеске. Линейная скорость подачи растворов в секцию деминерализации составляла  $3.5 \times 10^{-4}$  м/с.

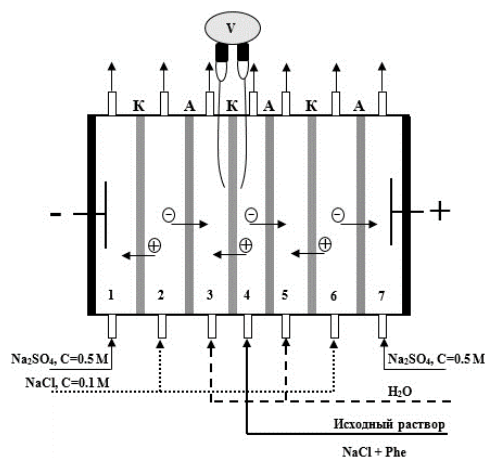


Рис. 1. Электродиализатор с чередующимися катионообменными (К) и анионообменными (А) мембранами. 1-7 – номера секций

Fig. 1. Electro-dialyser with alternating cation-exchange (K) and anion-exchange (A) membranes. (1-7) are numbers of sections

Концентрацию фенилаланина определяли методом абсорбционной молекулярной спектроскопии на спектрофотометре СФ-2000 при  $\lambda=259$  нм [22]. Концентрацию натрия измеряли методом эмиссионной пламенной фотометрии с помощью прибора ПАЖ-1 [23]. Для контроля величины рН растворов использовали лабораторной иономер И-160МИ (Россия) со стеклянным электродом.

Потоки компонентов через исследуемые катионообменные мембраны определяли по изменению их концентраций в растворе секции концентрирования (3):

$$J = \frac{C V_{об}}{S}, \quad (1)$$

где  $J$  – плотность потока компонента, моль/(см<sup>2</sup>·с);  $C$  – концентрация компонента, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{об}$  – объемная скорость раствора в секции концентрирования, дм<sup>3</sup>/с;  $S$  – активная площадь мембраны, см<sup>2</sup>.

Для количественной оценки эффективности процесса разделения компонентов смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли использовали фактор разделения  $S_F$  [24], который определяли как отношение концентраций компонентов в секции концентрирования (3) к отношению концентраций компонентов в исходном растворе, поступающем в секцию деминерализации (4):

$$S_F = \frac{C_3(Na)}{C_3(Phe)} \div \frac{C_0(Na)}{C_0(Phe)}, \quad (2)$$

где  $C_3$  – концентрации компонентов в секции концентрирования (3), моль/дм<sup>3</sup>;  $C_0$  – концентрации компонентов в исходном растворе, моль/дм<sup>3</sup>; Phe – фенилаланин, Na – ионы натрия.

Расчет степени обессоливания  $\alpha$  и потерь аминокислоты  $L$  проводился согласно [24]:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $C_0$  – концентрация соли в исходном растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_i$  – концентрация соли на выходе из секции деминерализации при соответствующей величине плотности тока  $i$ , моль/дм<sup>3</sup>;

$$L = \frac{C(Phe)}{C_0(Phe)} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где  $C(Phe)$  – концентрация фенилаланина в секции концентрирования (3), моль/дм<sup>3</sup>;  $C_0(Phe)$  – концентрация фенилаланина в исходном растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

## Обсуждение результатов

Транспортные характеристики и механизм переноса компонентов разной природы через экспериментальные мембраны в широком диапазоне токов. На рис. 2 показано влияние плотности тока на транспортные характеристики экспериментальных сульфокатионообменных

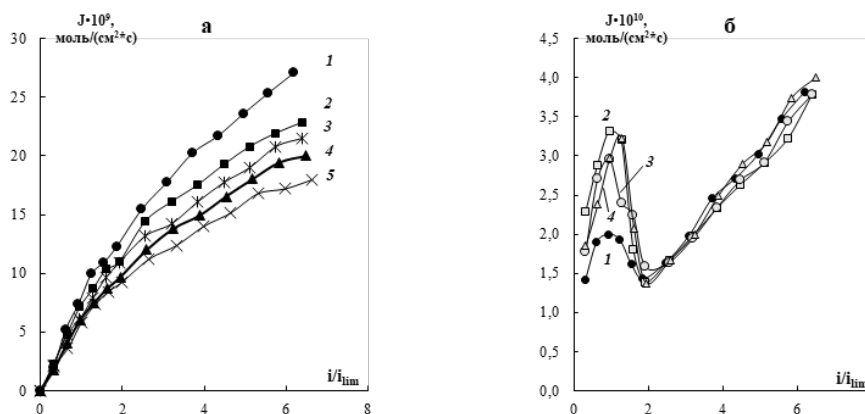


Рис. 2. Зависимости потоков ионов натрия (а) и фенилаланина (б) от безразмерной плотности тока через экспериментальные мембраны с массовой долей сульфокатионообменной смолы 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4) и 45 (5) %. Плотность тока нормирована на величину предельного диффузионного тока  $i_{lim}$ .

Fig. 2. Dependences of (a) sodium ions and (b) phenylalanine flows on the dimensionless current density through the experimental membranes with the mass fraction of sulfonated cation-exchange resin of 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4), and 45 (5)%. The current density is normalized to the value of the limiting diffusion current  $i_{lim}$ .

мембран при электродиализе смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли. Во всем исследуемом диапазоне токов массоперенос ионов натрия растет с увеличением плотности тока и на два порядка больше по сравнению с аминокислотой. Особенностью переноса фенилаланина через мембрану при электродиализе является наличие максимума на зависимости потока аминокислоты от плотности тока (рис. 26). К ограничению потока аминокислоты через мембрану приводит перезарядка ионов амфолита, вызванная локальным изменением pH на межфазной границе при превышении предельной диффузионной плотности тока (барьерный эффект) [25, 26].

До достижения величины предельного диффузионного тока  $i_{lim}$  по ионам натрия на катионообменной мембране незначительный перенос аминокислоты происходит вследствие электромиграции катионов аминокислоты, диффузионного переноса и электроосмотического механизма за счет сопряженного переноса аминокислоты в гидратной оболочке ионов натрия. При токах  $i > i_{lim}$  происходит процесс диссоциации воды на границе мембрана – раствор и транспорт аминокислоты через катионообменную мембрану снижается из-за барьерного действия при мембранных слоёв раствора с высоким значением pH на межфазной границе. Дальнейший рост массопереноса аминокислоты в работах [25, 27, 28] объясняется эффектом облегченной электромиграции, обусловленным сопряженным транспортом аминокислоты с ионами-продуктами диссоциации воды.

На рис. 3 приведены результаты изменения показателя кислотности среды на выходе секции деминерализации и секции концентрирования со стороны катионообменной мембраны (65 масс. %) с ростом плотности тока при электродиализе смеси хлорида натрия с фенилаланином. Полученные зависимости  $\Delta pH - i$  отражают изменения средних величин показателя кислотности среды во всем объеме

секций деминерализации и концентрирования со стороны катионообменной мембраны. Кривая зависимости  $\Delta pH$  от плотности тока в секции деминерализации имеет максимум. Первоначальное повышение pH раствора связано с тем, что при относительно низких значениях тока скорость диссоциации воды для катионообменной мембраны выше, чем для анионообменной мембраны. Предельная плотность тока  $i_{lim}=0.40$  мА/см<sup>2</sup> сначала достигается на катионообменной мембране и возникает процесс диссоциации воды. Этому соответствует закисление раствора в смежной секции концентрирования вследствие переноса генерированных на межфазной границе H<sup>+</sup> ионов (рис. 3, кривая 1). При этом диссоциация воды на высокоосновной анионообменной мембране отсутствует. Однако при достижении на анионообменной мембране (65 масс.%) величины тока  $i_{lim}=0.65$  мА/см<sup>2</sup> также начинается процесс диссоциации воды. Исследуемые экспериментальные катионообменные мембраны содержат функциональные сульфогруппы, каталитическая активность которых по отношению к диссоциации воды считается очень слабой (константа скорости реакции диссоциации воды  $k_{lim}=10^{-3}$  с<sup>-1</sup>). Эта величина больше каталитической активности четвертичных аминогрупп ( $k_{lim} \sim 0$  с<sup>-1</sup>), которые входят в состав используемой высокоосновной анионообменной мембраны [29]. Однако, при интенсивных токовых режимах в поверхностном слое анионообменных мембран может происходить частичный гидролиз сильноосновных ионогенных групп четвертичных аммониевых оснований с образованием каталитически активных в реакции диссоциации воды фиксированных третичных и вторичных аминогрупп [15, 30]. Поэтому количество H<sup>+</sup> ионов, поступающих в деминерализуемый раствор от поверхности анионообменной мембраны, больше, чем количество OH<sup>-</sup> ионов, доставляемых от

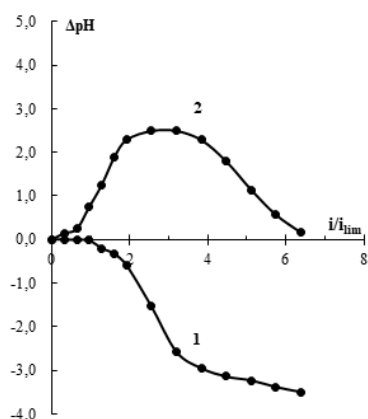


Рис. 3. Зависимость разности рН на выходе и входе для секции концентрирования (1) и для секции деминерализации (2), образованных катионообменной мембраной (65 масс. %) и анионообменной мембраной (65 масс. %), от плотности тока при электродиализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина. Плотность тока нормирована на величину предельного диффузионного тока  $i_{lim}$ .

Fig. 3. Dependence of the pH difference at the outlet and inlet for the concentration section (1) and for the demineralization section (2), formed by a cation-exchange membrane (65 wt.%) and an anion-exchange membrane (65 wt.%) on the current density during the electrodiagnosis of a mixed solution of sodium chloride and phenylalanine. The current density is normalized to the value of the limiting diffusion current  $i_{lim}$ .

катионообменной мембраны. В результате этого наблюдается замедление скорости изменения кислотности среды и последующее падение величины рН раствора в секции деминерализации (рис. 3, кривая 2) до значений, соответствующих исходному раствору.

При превышении величины предельного диффузионного тока в 2 раза на катионообменной мембране установлен рост массопереноса фенилаланина (рис. 2б). В электромембранных системах с сульфокатионообменными мембранами диапазону токов  $1.3 \leq i/i_{lim} \leq 2.0$  соответствует установление неустойчивого режима электроконвекции, сопровождаемого появлением нестационарных электроконвективных вихрей [31]. Электроконвекция является эффектом, который не только вызывает значительное увеличение массопереноса, но также приводит к снижению скорости диссоциации воды [32, 33]. Это воздействие объясняется тем, что увеличение электроконвективного перемешивания примыкающего к мембране слоя раствора приводит к увеличению концентрации ионов минеральной соли выше критического значения,

при котором начинается генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на межфазной границе.

Уменьшение вследствие развития электроконвекции количества ионов гидроксила, образующихся при диссоциации воды на межфазной границе с катионообменной мембраной и участвующих в перезарядке аминокислоты с образованием анионов, способствует снижению и разрушению барьерного действия примембранных слоев раствора. Этот факт подтверждают замедление скорости изменения рН в растворе секции концентрирования (рис. 3, кривая 1) и значительный перенос фенилаланина через мембрану (рис. 2б) с ростом плотности тока. Электроконвективная доставка дополнительного количества минеральной соли и аминокислоты из глубины раствора к поверхности мембраны является причиной того, что при токах  $i > 5i_{lim}$  потоки аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану (65 масс.%) превышают максимальную величину в допредельном состоянии.

Влияние массовой доли ионообменника в мембране на количественные характеристики процесса разделения. В работах [25, 27] показана принципиальная

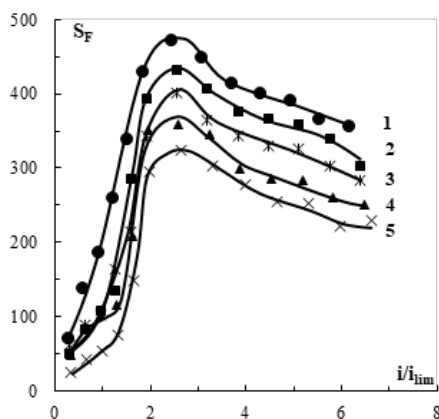


Рис. 4. Зависимость фактора разделения натрия и фенилаланина от безразмерной плотности тока для экспериментальных мембран с массовой долей сульфокатионообменника 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4) и 45 (5) % при электродиализе смешанного раствора NaCl (0.01 M) + Phe (0.05 M). Плотность тока нормирована на величину предельного диффузионного тока  $i_{lim}$ .

Fig. 4. Dependence of the separation factor of sodium and phenylalanine on the dimensionless current density for experimental membranes with a mass fraction of sulfonated cation-exchanger of 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4), and 45 (5)% during the electrodiagnosis of a mixed NaCl (0.01 M) + Phe (0.05 M) solution. The current density is normalised to the value of the limiting diffusion current  $i_{lim}$ .

возможность электромембранного разделения смеси аминокислоты и сильного электролита вследствие их различной природы. В водном растворе минеральная соль полностью диссоциирована, а аминокислота находится преимущественно в биполярной форме, не способной мигрировать под действием электрического тока. При включении постоянного электрического тока катионы натрия из секции деминерализации (4) мигрировали в секцию концентрирования (3), откуда их дальнейшая миграция ограничивалась анионообменной мембраной (рис. 1). Хлорид-ионы мигрировали из секции (4) в секцию концентрирования (5), откуда их дальнейшая электромиграция была ограничена катионообменной мембраной. Результатом является деминерализация исходного смешанного раствора.

Применение мембран с разным содержанием ионообменной смолы при электродиализе смешанного раствора аминокислоты и минерального электролита приводит к изменению параметров, характеризующих эффективность процесса. Известно, что различия в поверхностных и физико-химических свойствах

отражаются на вольтамперных и транспортных характеристиках мембран [34]. Сравнительный анализ потоков ионов натрия при электродиализе смешанного раствора выявил увеличение массопереноса с ростом содержания сульфокатионообменной смолы в мембранах (рис. 2а). До достижения величин предельного диффузионного тока потоки ионов натрия различаются незначительно. В предельном состоянии для мембран с максимальным и минимальным содержанием ионообменника разница составила 28%. Максимальное отличие величин потоков наблюдается в области сверхпредельных токовых режимов, где доминирующим механизмом транспорта компонентов является электроконвекция. С повышением в мембране содержания ионообменника от 45 до 70 масс.% поток ионов натрия увеличивается в 1.5 раза при превышении величины предельного диффузионного тока в 6 раз.

При электродиализе потоки минерального электролита через мембраны превышали потоки аминокислоты на два порядка, что делает возможным их эффективное разделение. Зависимости фактора разделения натрия и фенилаланина  $S_F$ ,

Таблица 2. Степень обессоливания  $a$  и потери фенилаланина  $L$  при электродиализе раствора NaCl (0.01 M) + Phe (0.05 M).

Table 2. The degree of desalination  $a$  and phenylalanine loss  $L$  during the electrodialysis of a NaCl (0.01 M) + Phe (0.05 M) solution.

Плотность тока $i/i_{lim}$	Содержание ионообменника, масс. %									
	45		55		60		65		70	
	$a, \%$	$L, \%$	$a, \%$	$L, \%$	$a, \%$	$L, \%$	$a, \%$	$L, \%$	$a, \%$	$L, \%$
0.6	18.3	0.145	22.0	0.081	22.0	0.083	22.1	0.094	24.6	0.063
1.0	21.1	0.174	25.6	0.100	25.6	0.105	25.7	0.108	29.3	0.067
1.6	27.6	0.095	33.0	0.065	33.0	0.074	34.4	0.061	34.9	0.053
3.1	43.1	0.068	50.4	0.068	51.4	0.064	52.8	0.070	55.9	0.070
6.2	85.2	0.131	94.5	0.131	96.3	0.128	97.7	0.128	98.6	0.129

рассчитанного по выражению (2), от безразмерной плотности тока представлены на рис. 4. Для всех экспериментальных мембран зависимости фактора разделения характеризуются экстремумами, приходящимися на интервал превышения величины предельного диффузионного тока  $i_{lim}$  в 2-3 раза. Различия вследствие влияния массовой доли ионообменной смолы на коэффициент разделения проявляется только в его величине, а положение максимума не изменяется. Максимальная эффективность разделения наблюдается для мембраны с содержанием катионообменной смолы 70 масс.%. При степени поляризации  $i/i_{lim}=2.5$  с ростом содержания катионообменной смолы в мембране от 45 до 70 масс.% установлено увеличение фактора разделения в 1.5 раза.

В интервале токов  $2 \leq i/i_{lim} \leq 3$ , соответствующему наибольшему фактору разделения компонентов, степень обессоливания раствора для мембраны с максимальным содержанием ионообменника составляет 40-60%, а для мембраны с минимальным содержанием 30-40% (табл. 2). Деминерализация исследуемого раствора для мембраны с максимальным содержанием смолы становится практически полной при превышении величины предельного диффузионного тока в 6 раз. Потери аминокислоты во всем диапазоне токов для всех экспериментальных мембран составляют не более 0.2% (табл. 2).

## Заключение

При анализе потоков катионов минеральной соли и аминокислоты через экспериментальные сульфокатионообменные мембраны в зависимости от плотности тока выявлено влияние содержания ионообменника в мембране на особенности переноса компонентов в процессе электродиализа модельных растворов, имитирующих промышленные воды технологии деминерализации аминокислот.

Установлено, что в интенсивных токовых режимах потери целевого продукта аминокислоты при использовании мембран с разным содержанием сульфокатионообменной смолы сопоставимы по величине и растут с увеличением плотности тока. Показано, что электроконвекция приводит к принципиальной интенсификации транспорта фенилаланина через сульфокатионообменные мембраны вследствие появления нового электроконвективного механизма транспорта аминокислоты и снижения барьерного действия примембранных слоев раствора с высоким значением показателя рН.

Показаны преимущества мембраны с максимальным содержанием сульфокатионообменника, выражающиеся в достижении больших величин фактора разделения и степени деминерализации растворов при потерях целевого продукта не более 0.2%. Использование мембраны с высоким содержанием ионообменника,



характеризующейся более высокими значениями степени деминерализации и фактора разделения, позволяет сократить

энергозатраты при очистке раствора аминокислоты от минеральной соли.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>*

### Список литературы

1. Быков В. А., Крылов И. А., Манаков М. Н. и др. Микробиологическое производство биологически активных веществ и препаратов. М. Высшая школа. 1987. 143 с.
2. Vasil'eva V., Goleva E., Pismenskaya N., Kozmai A. et al. // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 210. pp. 48-59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.065>
3. Kozmai A., Goleva E., Vasil'eva V., Nikonenko V. et al. // *Membranes.* 2019. Vol. 9. pp. 171-186. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes9120171>
4. Васильева В.И., Сауд А.М., Акберова Э.М. // *Мембраны и мембранные технологии.* 2021. Т. 11. № 2. С. 110-118.
5. Grib H, Belhocine D, Lounici H, Pauss A, Mameri N. // *J. Appl. Electrochem.* 2000. Vol. 30/ pp. 259-262. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1003990031853>
6. Choi J, Oh S, Moon S. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002. Vol. 77, pp. 785-792. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.638>
7. Aghajanyan A.E., Hambardzumyan A.A., Vardanyan A.A., Saghyan A.S. // *Desalination.* 2008. Vol. 228, pp. 237-244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.012>
8. Елисеева Т.В., Харина А.Ю., Воронюк И.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013. Т. 13. № 5. С. 647-654.
9. Sun Z, Gao X, Zhang Y, Gao C. // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57. pp. 22304-22310. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1137082>
10. Харина А.Ю., Елисеев С.Я. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2017. Т. 19. № 1. С. 126-132.
11. Mondal S., Griffiths I.M., Ramon G.Z. // *J. Membr. Sci.* 2019. Vol. 588. Art. No. 117166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.06.006>
12. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. Vol. 21. Art. No. 5517. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21155517>
13. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // *Мембраны и мембранные технологии.* 2020. Т. 10. № 6. С. 418-427.
14. Ahmad M., Qaiser A.A., Huda N.U., Saeed A. // *RSC Adv.* 2020. Vol. 56010, pp. 3029. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA06178A>
15. Zabolotskiy V.I., But A.Yu., Vasil'eva V.I., Akberova E.M. et al. // *J. Membr. Sci.* 2017. Vol. 526. pp. 60-72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.028>
16. Васильева В.И., Жильцова А.В., Акберова Э.М., Фатаева А.И. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2014. Т. 16. № 3. С. 257-261.
17. Porozhnyy M.V., Shkirskaya S.A., Butylskii D.Y., Dotsenko V.V. et al. // *Electrochim. Acta.* 2021. Vol. 370. Art. No. 137689. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137689>
18. Васильева В.И., Акберова Э.М., Заболоцкий В.И. // *Электрохимия.* 2017. Т. 53. № 4. С. 452-465.
19. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotskiy V.I., Novak L. // *J. Membr. Sci.* 2018. Vol. 566. pp. 317-328. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.042>
20. Rosenberg N.W., Tirrell C.E. // *Ind. Eng. Chem.* 1957. Vol. 49. pp. 780-784. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50568a047>
21. Исаев Н.И., Шапошник В.А. Синтез и свойства ионообменных материалов. М. Наука. 1968. С. 256-261.
22. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Елисеева Т.В. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах. Воронеж. ВГУ. 2004. 55 с.
23. Saud A.M., Smagin M.A., Vasil'eva V.I. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2020. Т. 86. № 1. С. 13-18.
24. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М. Химия. 1981. 464 с.
25. Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Селеменов В.Ф. // *Электрохимия.* 1993. Т. 29. № 6. С. 794-795.
26. Васильева В.И., Елисеева Т.В. // *Электрохимия.* 2000. Т. 36. № 11. С. 35-40.

27. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Luschnik I.G. // *Desalination*. 2002. Vol. 149. pp. 405-409. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00763-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00763-4)
28. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A. // *Russ J Electrochem*. 2000. Vol. 36, pp. 64-67. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02757798>
29. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // *Успехи химии*. 1988. Т. 57. № 8. С. 1403-1414.
30. Заболоцкий В.И., Бугаков В.В., Шарофан М.В., Чермит Р.Х. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 6. С. 721-731.
31. Vasil'eva V., Zabolotsky V., Shaposhnik V., Zhiltsova A. et al. // *Desalin. Water Treat*. 2010. Vol. 14. pp. 214-219. DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1030>
32. Belova E., Lopatkova G., Pismenskaya N., Nikonenko V et al. // *Desalination*. 2006. Vol. 199. pp. 59-61. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.142>
33. Zyryanova S., Mareev S., Gil V. et al. // *Int. J. Mol. Sci*. 2020. Vol. 21. Art. No. 973. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21030973>
34. Akberova E.M., Vasil'eva V.I. // *Electrochem. Commun*. 2020. Vol. 111. Art. No. 106659. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106659>

## Separation of phenylalanine aqueous salt solutions by electro dialysis using membranes with different mass fractions of sulfonated cation-exchange resin

© 2021 Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M.

*Voronezh State University, Voronezh*

The research established the regularities for the separation of phenylalanine aqueous salt solutions by electro dialysis. It also determined the conditions for the effective and selective isolation of the target component by selecting a membrane with the desired properties. The composition of the model solution simulating industrial water in the technology of microbiological synthesis included an aromatic amino acid, phenylalanine (0.05 M), and sodium chloride (0.01 M). Experimental membranes with different mass fractions of sulfonated cation-exchange resin were used. Heterogeneous ion-exchange membranes were obtained by hot rolling of a homogenised mixture of a crushed ion-exchanger and polyethylene. The transport characteristics and features of the transfer of components of different nature through the experimental membranes were studied in a galvanostatic mode using a seven-section electro dialyser which was horizontally oriented. It was established that the content of the ion exchanger in the membrane influences the features of the transport of mineral salt and amino acid ions, the value of the separation factor, and the degree of solutions demineralization.

It was shown that the change in the content of the sulfonated cation-exchanger in the membranes from 45 to 70 wt.% during the electro dialysis of a mixed solution of an amino acid and a mineral salt makes it possible to increase the rate of mass transfer of a mineral ion by 1.5 times. For all experimental membranes, the separation factor dependences are characterised by extrema corresponding to the interval exceeding the limiting diffusion current  $i_{lim}$  by 2-3 times. The maximum separation efficiency was set for a cation exchange membrane with a 70% content of resin. It was found that when the limiting diffusion current was exceeded by a factor of 2 while the content of resin in the membrane increased, the separation factor increased by 1.5 times. Additionally, the degree of demineralization of the solution for the membrane with the maximum content of the ion exchanger was 40-60%. The possibility of almost complete demineralization of the solution for the membrane with a content of resin of 70 wt.% was established when the maximum current was exceeded by 6 times.

The study revealed the role of electro convection in the increase in the loss of the target product of the amino acid with overlimiting current modes of electro dialysis. It was shown that the main reason for the increase in the transfer of amino acids through the sulphonated cation-exchange membrane in intense current modes is the electro convective mixing of the solution at the interface, which negatively affects the process of water dissociation and destroys the barrier effect of the near-membrane layers of the solution with a high pH value.

The research established the possibility of deep demineralization of phenylalanine aqueous salt solution with a loss of the target product of no more than 0.2% using a membrane with a mass fraction of a sulfonated cation-exchange resin of 70 wt.% in intense current modes.

**Keywords:** separation, demineralization, electro dialysis, phenylalanine, mineral salt, ion exchange membranes, fraction of sulfonated cation-exchange resin.

## References

1. Bykov V.A., Krylov I.A., Manakov M.N. et al. Mikrobiologicheskoe proizvodstvo biologicheskii aktivnykh veshchestv i preparatov. Moscow, Vysshaya shkola, 1987, 143 p.
2. Vasil'eva V., Goleva E., Pismenskaya N., Kozmai A. et al., *Sep. Purif. Technol.*, 2019, Vol. 210, pp. 48-59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.065>
3. Kozmai A., Goleva E., Vasil'eva V., Nikonenko V. et al., *Membranes*, 2019, Vol. 9, pp. 171-186. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes9120171>
4. Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M., *Membr. Membr. Technol.*, 2021, Vol. 3, No 2, pp. 98-106. <https://doi.org/10.1134/S2517751621020074>
5. Grib H., Belhocine D., Lounici H., Paus A. et al., *J. Appl. Electrochem.*, 2000, Vol. 30, pp. 259-262. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1003990031853>
6. Choi J., Oh S., Moon S., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2002, Vol. 77, pp. 785-792. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.638>
7. Aghajanyan A.E., Hambarzumyan A.A., Vardanyan A.A., Saghyan A.S., *Desalination*, 2008, Vol. 228, pp. 237-244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.012>
8. Eliseeva T.V., Kharina A.Y., Voronyuk I.V. et al., *Sorbtsionnye I Khromatograficheskiye Protssesy*, 2013, Vol. 13, No 5, pp. 647-654.
9. Sun Z., Gao X., Zhang Y., Gao C., *Desalin. Water Treat.*, 2016, Vol. 57, pp. 22304-22310. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1137082>
10. Kharina A.Y., Eliseeva T.V., *Kondens. Sredy Mezhfaznye Granitsy*, 2017, Vol. 19, No 1, pp. 126-132.
11. Mondal S., Griffiths I.M., Ramon G.Z., *J. Membr. Sci.*, 2019, Vol. 588, Art. No. 117166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.06.006>
12. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A., *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, Vol. 21, Art. No. 5517. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21155517>
13. Kovalev N.V., Karpenko T.V., Shel'deshov N.V., Zabolotskiy V.I., *Membr. Membr. Technol.*, 2020, Vol. 2, No 6, pp. 391-398. <https://doi.org/10.1134/S2517751620060050>
14. Ahmad M., Qaiser A.A., Huda N.U., Saeed A., *RSC Adv.*, 2020, Vol. 56010, pp. 3029. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA06178A>
15. Zabolotskiy V.I., But A.Yu., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., et al., *J. Membr. Sci.*, 2017, Vol. 526, pp. 60-72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.028>
16. Vasil'eva V.I., Zhiltsova A.V., Akberova E.M., Fataeva A.I., *Kondens. Sredy Mezhfaznye Granitsy*, 2014, Vol. 16, No 3, pp. 257-261.
17. Porozhnyy M.V., Shkirskaya S.A., Butylskii D.Y., Dotsenko V.V. et al., *Electrochim. Acta*, 2021, Vol. 370, Art. No. 137689. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137689>
18. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Zabolotskiy V.I., *Russ. J. Electrochem.*, 2017, Vol. 53, No 4, pp. 398-410. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193517040127>
19. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotskiy V.I., Novak L., *J. Membr. Sci.*, 2018, Vol. 566, pp. 317-328. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.042>
20. Rosenberg N.W., Tirrell C.E., *Ind. Eng. Chem.* 1957, Vol. 49, pp. 780-784. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50568a047>
21. Isaev N.I., Shaposhnik V.A. Sintez i svoistva ionoobmennyykh materialov. Moscow, Nauka, 1968, pp. 256-261.
22. Kotova D.L., Krysanova T.A., Eliseeva T.V. Spektrofotometricheskoe opredelenie aminokislot v vodnykh rastvorah. Voronezh, Voronezh State University, 2004, 55 p.
23. Saud A.M., Smagin M.A., Vasil'eva V.I., *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 2020, Vol. 86, pp. 13-8.
24. Hwang S. T., Kammermeyer K. *Membranes in separations*. New York, John Wiley & Sons, 1975, 526 p.
25. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V., Selmenov V.F., *Russ. J. Electrochem.*, 1993, Vol. 29, № 6, pp. 794-795.
26. Vasil'eva V. I., Eliseeva T. V., *Russ. J. Electrochem.*, 2000, Vol. 36, No 11, pp. 30-35. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02757792>
27. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Luschik I.G., *Desalination*, 2002, Vol. 149, pp. 405-409. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00763-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00763-4)
28. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., *Russ J Electrochem.*, 2000, Vol. 36, pp. 64-67. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02757798>

29. Zabolotskii V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P., *Uspekhi khimii*, 1988, Vol. 57, No. 8, pp. 1403-1414.
30. Zabolotskii V.I., Bugakov V.V., Sharafan M.V., Chermit R.K., *Russ. J. Electrochem.*, 2012, Vol. 48, No 6, pp. 650-659. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193512060158>
31. Vasil'eva V., Zabolotsky V., Shaposhnik V., Zhiltsova A. et al., *Desalin. Water Treat.*, 2010, Vol. 14, pp. 214-219. DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1030>
32. Belova E., Lopatkova G., Pismenskaya N., Nikonenko V. et al., *Desalination*, 2006, Vol. 199, pp. 59-61. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.142>
33. Zyryanova S., Mareev S., Gil V. et al., *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, Vol. 21, Art. No. 973. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21030973>
34. Akberova E. M., Vasil'eva V. I., *Electrochem. Commun.*, 2020, Vol. 111, Art. No. 106659. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106659>

**Васильева Вера Ивановна** – профессор кафедры аналитической химии, д.х.н., Воронежский государственный университет, Воронеж

**Сауд Али Мунир** – аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Акберова Эльмара Маликовна** – ведущий инженер кафедры аналитической химии, к.х.н., Воронежский государственный университет, Воронеж

**Vasil'eva Vera I.** – prof., grand Ph.D (chemistry), department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [viv155@mail.ru](mailto:viv155@mail.ru)

**Saud Ali M.** – the postgraduate student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [ali\\_saud1900@live.com](mailto:ali_saud1900@live.com)

**Akberova Elmara M.** – Ph.D. (chemistry), leading engineer, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [elmara\\_09@inbox.ru](mailto:elmara_09@inbox.ru)