



## Сорбционные процессы на сульфокатионите в молочнокислых растворах

Науменко Л.Ф.

*Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж*

Бунеева Н.М., Корнеева Р.Н.,

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

Козлов А.Т.

*Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж*

---

### Аннотация

Исследованы сорбционные процессы на сульфокатионите в растворах молочной кислоты различных концентраций. В присутствии молочной кислоты возрастает селективность обмена  $Me^+$  -  $H^+$ , увеличивается сорбция молочной кислоты на катионите в солевой форме. Показано, что сорбционные свойства сульфокатионита обусловлены как характером межфазного распределения воды и молочной кислоты, так и их состоянием в твердой фазе. Определены условия хроматографического разделения смеси соль – молочная кислота на сульфокатионите

---

### Введение

Сорбционные методы выделения и очистки веществ с использованием ионообменных материалов нашли широкое применение в технологиях получения органических кислот. Современное ферментативное получение молочной кислоты на углеводных средах сопряжено с накоплением в целевом продукте примесных компонентов, подлежащих удалению [1]. Одним из надежных материалов для их извлечения являются синтетические ионообменники. В этой связи формирование представлений о закономерностях сорбционных процессов в системе ионит – молочная кислота приобретает важное значение с целью разработки научных принципов получения молочной кислоты с применением синтетических ионообменников.

В настоящей работе приведены результаты исследования равновесия сорбции и хроматографического разделения смесей соль ( $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ) – молочная кислота (0,1; 1,0; 3,0 моль/л) на катионите КУ-2-8ЧС.

### Эксперимент

Исследование равновесия сорбции проводили в статических условиях. Концентрация соли в растворе молочной кислоты (НЛ) варьировалась и максимально составляла 0,5 моль/л. Определение содержания воды в ионите и его объемов выполняли методом

---

центрифугирования и пикнометрически соответственно. Хроматографическое разделение смеси соль – молочная кислота проводили элюэнтным методом на колонке, диаметром  $1,81 \pm 0,02$  см и высотой 40 см. Объем слоя ионита в требуемой солевой форме составлял 100 мл. Элюэнтном служила вода, которую пропускали до полного вытеснения разделяемых компонентов из слоя ионита. Скорость потока жидкости постоянно контролировали. Элюат собирали порциями по 10-15 мл и анализировали на все компоненты с помощью соответствующих методов. ИК-спектры катионита и молочной кислоты снимали на приборе «Specord 75 IR» в диапазоне частот  $400-4000$   $\text{см}^{-1}$ . Опыты проводили при температуре 293 К. Надежность полученных данных оценивали методом математической статистики для малых выборок.

## Обсуждение результатов

Равновесие обмена  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  на сульфокатионите в присутствии молочной кислоты характеризуется возрастанием избирательности, особенно выраженным с увеличением концентрации молочной кислоты. Значения констант равновесия наиболее резко изменяются при малых насыщениях катионита металл-ионами (рис.1). Установлено, что в ходе обмена в растворах молочной кислоты содержание воды в ионите закономерно уменьшается. Степень дегидратации ионита увеличивается при повышении концентрации молочной кислоты в растворе. Наибольшее влияние на содержание молочной кислоты в ионите оказывает увеличение ее концентрации в растворе, что особенно заметно в конце обмена. Аналогично уксусной [2] наибольшая концентрация молочной кислоты имеет место для ионита в металл-форме.

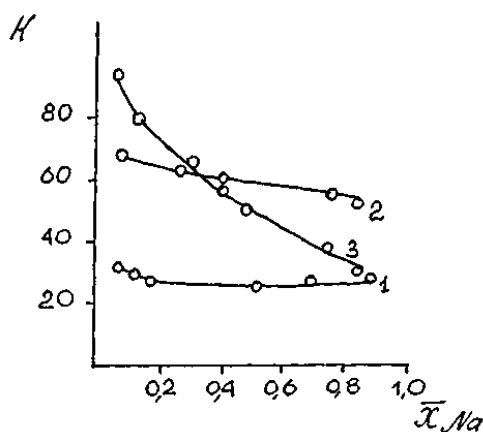


Рис. 1. Константы равновесия ( $K$ ) обмена  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  на катионите КУ-2-8чС в растворах молочной кислоты.

Концентрация молочной кислоты, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 3,0

Количество сорбированной катионитом молочной кислоты с повышением ее концентрации во внешнем растворе увеличивается, в то время как содержание воды в ионите закономерно снижается (табл. 1), что в свою очередь подтверждает данные, полученные при исследовании равновесия обмена. Практически не прослеживается влияние концентрации молочной кислоты на объемы сульфокатионита как в водородной, так и солевой формах (табл.1).

Уменьшение содержания воды в ходе обмена, накопление молочной кислоты с достаточно низкой величиной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{\text{HL}} = 22$ ) способствуют снижению величины  $\epsilon$  фазы катионита. Следствием этого может являться более резкое изменение величин констант равновесия в молочнокислых средах.

Таблица 1. Физико-химические свойства КУ-2-8чС в растворах молочной кислоты

Концентрация молочной кислоты, моль/л	Удельный объем катионита, мл/г		Количество поглощенной молочной кислоты, ммоль/г		Количество поглощенной воды, г/г	
	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
0,1	1,90	1,48	0,15	0,11	1,30	1,00
1,0	1,94	1,52	1,07	0,98	1,28	0,96
3,0	1,97	1,50	2,90	3,09	1,13	0,82

В качестве одного из факторов, определяющих селективность ионита, следует рассматривать не только содержание растворителя, но и его структурную упорядоченность в твердой фазе. Как показали ИК-спектроскопические исследования в фазе катионита имеет место ассоциация молекул молочной кислоты между собой посредством водородных связей. В отличие от более полярного растворителя – воды ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80$ ) взаимодействие молекул молочной кислоты с ионными парами противоион – фиксированный ион ослаблено. В присутствии молочной кислоты наблюдается усиление пара-ионного образования  $\text{Me}^+ - \text{SO}_3^-$  (табл.2). На это указывает увеличение глубины расщепления дублета в области  $1200 \text{ см}^{-1}$ , характеризующей антисимметричные валентные колебания ( $\nu_{\text{as}}$ ) фиксированной  $\text{SO}_3^-$  - группы. Интенсивность этой полосы увеличивается с ростом концентрации молочной кислоты в растворе, а, следовательно, ее содержания в ионите. Глубина расщепления дублета характеризует энергию взаимодействия катион – фиксированный ион и зависит от величины электростатического поля катиона и степени сольватации. Увеличение глубины расщепления свидетельствует об уменьшении степени сольватации, повышении напряженности поля катиона [3]. Следовательно, при сорбции молочной кислоты связь катион металла – фиксированный анион приобретает частично ковалентный характер. Повышение концентрации молочной кислоты способствует более глубокому проявлению указанных эффектов.

Таблица 2. Положение полос валентных колебаний  $\nu \text{ см}^{-1} \text{ SO}_3^-$  - иона катионита КУ-2-8чС ( $\text{Na}^+$ ) при сорбции молочной кислоты

Концентрация молочной кислоты, моль/л	$\nu_s$	$\nu_{\text{as}}$		$\Delta\nu_{\text{as}}$
0,0	1046	1184	1206	23
0,1	1067	1163	1202	40
1,0	1047	1135	1186	51
3,0	1027	1108	1176	68

Преимущественная самоассоциация молекул органической кислоты в фазе катионита, уменьшение ионности связи катион-ионогенная группа, понижение степени гидратации ионита в присутствии молочной кислоты способствуют увеличению избирательности поглощения металл-ионов

Основными предпосылками использования сульфокатионита для хроматографического разделения смеси соль-молочная кислота являются установленный факт увеличения избирательности поглощения металл-ионов, а также симбатный характер изменения селективности и молекулярной сорбции молочной кислоты. Поскольку извлечению из технологических молочнокислых растворов подлежат главным образом катионы натрия, калия, кальция, разделение солей и молочной кислоты проводили на катионите КУ-2-8чС в кальциевой форме. Это обусловлено наибольшей селективностью ионов кальция, а также большей величиной коэффициента распределения (1,8) молочной кислоты (1 моль/л) на катионите в кальциевой форме в сравнении с калиевой формой (1,4). Разделению подвергали модельные растворы молочной кислоты по составу соответствующие технологическим. Исследования проводили при температуре 293 и 343 К,

поскольку производственные растворы используют при повышенной температуре. На рис. 2 приведены кривые элюирования разделяемых компонентов модельной смеси. Наилучшее разрешение полос солей и молочной кислоты достигается при более низкой температуре. Увеличение температуры приводит к сближению хроматографических пиков соли и кислоты. Однако повышение температуры способствует заострению кривой элюирования молочной кислоты, что указывает на ее концентрирование.

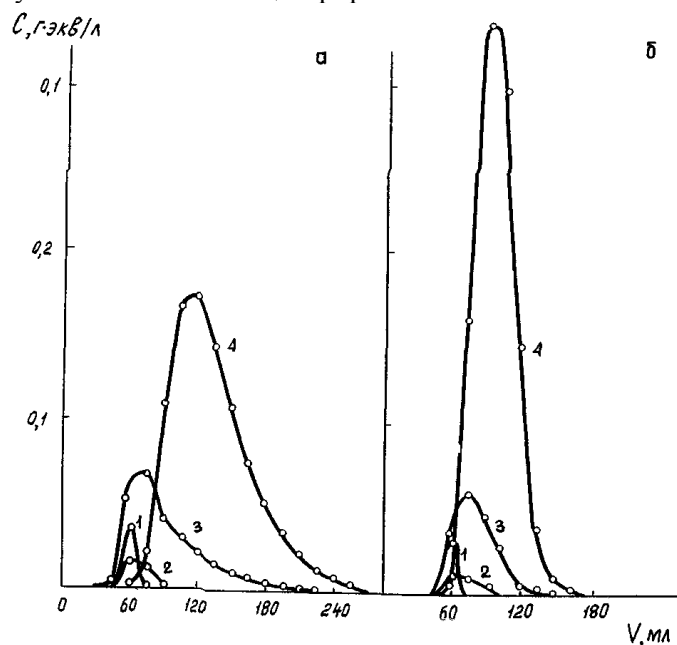


Рис. 2. Разделение смеси солей и молочной кислоты на катионите КУ-2-8чС ( $\text{Ca}^{2+}$ ) при температуре 293 К (а) и 343 К (б).  
Состав смеси:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0,02;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  – 0,02;  $\text{CaCl}_2$  – 0,015 и НЛ 1,0 (моль/л);  
1 –  $\text{SO}_4^{2-}$ , 2 –  $\text{Cl}^-$ , 3 –  $\text{Ca}^{2+}$ , 4 – НЛ

При разделении достигается высокая степень очистки (95-98 %) молочной кислоты от катионов щелочных металлов. Повышенная температура способствует получению более концентрированной молочной кислоты. Отделяемый раствор молочной кислоты содержит также ее соли, главным образом лактат кальция. Для полного удаления катионов из молочнокислых растворов необходимо использование Н-катионирования. Применение данного способа для очистки производственных растворов молочной кислоты позволит сделать технологический процесс малоотходным, существенно сократить расходы на реагенты.

### Список литературы

1. Промышленная микробиология / Под ред. Н.С.Егорова. М.: Высш. шк., 1989. 688 с.
2. Науменко Л.Ф., Шамрицкая И.П. Избирательность ионообменного поглощения  $\text{Me}^+ - \text{H}^+$  на сульфокатионитах в растворах уксусной кислоты //Журн.физ.химии. 1986. Т.60, №9. С.2368-2369.
3. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М. 1972. 406 с.