

7. Polyakova I. V., Kolikov V. M., Pisarev O. A.. Mass Transfer Effects in Preparative Chromatography of Antibacterial Antibiotic Eremomycin on Polymeric Sorbents. // J.Chrom.A. 2003. V.1006. №2. P251-260.

*Работа осуществлялась при поддержке гранта РФФИ 09-03-00516.*

**Полякова Ирина Валериевна** - старший научный сотрудник лаборатории полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург, тел.: (812) 3283302

**Ежова Надежда Михайловна** - к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

**Писарев Олег Александрович** - зав. лаб. полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

**Polyakova Irina V.** - senior research worker, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, S-Peterburg, e-mail: [pol\\_irina\\_val@list.ru](mailto:pol_irina_val@list.ru)

**Ezhova Nadezhda M.** - Candidate of Chemical Science, research worker, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, S-Peterburg

**Pisarev Oleg A.** - laboratory chief, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, S-Peterburg

УДК 541

## **Сорбция аммония из поверхностной воды на клиноптилолите, модифицированном полиэтиленимином**

Кац Э.М.

*Учреждение РАН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва*

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

### **Аннотация**

В статических условиях показана линейность изотерм сорбции аммония и совпадение данных, полученных на модифицированном ПЭИ и природном клиноптилолитах. Для исследования выбрана  $\text{Na}^+$  форма сорбентов, характеризующаяся более высоким значением коэффициентом распределения аммония. Показано, что динамика сорбции микрокомпонента аммония на модифицированном ПЭИ цеолите происходит при незначительном изменении концентраций макрокомпонента кальция в растворе. Изучена динамика десорбции аммония и кальция с исследованных сорбентов раствором 2N NaCl. В динамических условиях в циклах "сорбция-десорбция" подтверждена высокая селективность сорбции аммония к модифицированному ПЭИ и природному цеолитам. На модифицированном ПЭИ цеолите отмечается значительное ухудшение сорбционных и десорбционных свойств кальция. Показана возможность использования модифицированного ПЭИ цеолита для очистки поверхностных вод от иона аммония в динамических циклах "сорбция-десорбция".

**Ключевые слова:** цеолиты, модифицированные цеолиты, поверхностная вода, аммоний, сорбция, десорбция.

---

In static condition it was shown liner character of isotherms sorption and agreement of data on modified PEI and natural clinoptilolites. For investigation it was chosen  $\text{Na}^+$  forms of sorbents with higher value of the distribution coefficients. It was shown that on modified PEI sorbent at the ammonium break through curves the concentration of calcium ion in solution, as the macro-component of surface water, remains close to initial level. Dynamics desorption of ammonium and calcium with 2N NaCl from investigated sorbents was studied. In dynamic regime in cycles “sorption-desorption” it was shown the high selectivity ammonium sorption on both sorbents and the possibility to use the modified PEI sorbent in a suitable cyclic process of ammonium sorption from surface water.

**Keywords:** zeolites, modified zeolites, surface water, ammonium, sorption, desorption

---

## Введение

Модифицированные цеолиты, характеризующиеся одновременно катионообменными, анионообменными и адсорбционными свойствами, являются перспективными сорбентами для комплексной очистки поверхностных и сточных вод от загрязнений различного типа. В качестве модифицирующих агентов природных цеолитов используются водорастворимые полиамины – полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), полиэтиленимин (ПЭИ) [1,2] и длинноцепочечные гидрофобные амины [3,4].

Основное внимание авторов уделяется изучению адсорбционных и анионообменных свойств модифицированных цеолитов. В работе [5] на примере сорбции ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  получены катионообменные характеристики (равновесные и кинетические) клиноптилолита, модифицированного ПГМГ. В работе [2] описано получение клиноптилолита, модифицированного ПЭИ и приводятся его основные ионообменные свойства – катионообменные и анионообменные емкости.

Модифицированные цеолиты, в отличие от природных сорбентов, являются более дорогими и менее доступными и пригодны, скорее, для их использования в циклических процессах “сорбция - десорбция”. В то же время отсутствуют работы по изучению десорбции катионов с модифицированных цеолитов.

Цель работы в изучении сорбции и десорбции микрокомпонента аммония и макрокомпонента кальция из поверхностной воды на модифицированном ПЭИ клиноптилолите. Сравнение полученных результатов с аналогичными данными на природном цеолите.

## Эксперимент

### Объекты и методы исследования

В работе исследованы модифицированный ПЭИ клиноптилолит (ПЭИ-КЛ) и природный клиноптилолит Холинского месторождения (КЛ) (зернением 0,25-0,5мм). Предварительно были получены  $\text{Na}^+$  и равновесные с поверхностной водой формы сорбентов.  $\text{Na}^+$  формы сорбентов получены путем их обработки раствором 2N NaCl в динамических, а затем в статических условиях до отрицательной реакции на присутствие  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе. Равновесные формы были получены из  $\text{Na}^+$  форм в динамических и затем в статических условиях до постоянства концентраций кальция в растворах.

Анионообменные емкости ПЭИ-КЛ были определены при двух значениях pH: pH

7 и pH 2 [2], поскольку модификатор ПЭИ придает сорбенту слабоосновные свойства. Катионообменные емкости КЛ и ПЭИ-КЛ были определены по сорбции иона аммония  $\text{NH}_4^+$  из раствора 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и его десорбции 1N  $\text{KCl}$  в статических условиях [6].

Поверхностная вода имела следующий состав (N):  $\text{Na}^+$  - 0,00028,  $\text{K}^+$  - 0,0001,  $\text{Mg}^{2+}$  - 0,00036,  $\text{Ca}^{2+}$  - 0,0023,  $\text{Cl}^-$  - 0,0001,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,0006,  $\text{HCO}_3^-$  - 0,0025; pH 7,5. Концентрации аммония в исходных растворах были от 7 до 15 мг/л.

В качестве исследуемых ионов выбраны следующие ионы: ион аммония как микрокомпонент и возможный загрязнитель, селективно сорбируемый природными и модифицированными сорбентами, а также двухзарядный ион кальций, являющийся типичным макрокомпонентом поверхностных вод,

Для определения концентраций аммония в растворе использовался метод с реактивом Несслера [7], для анализа содержания кальция - трилометрический метод с индикатором флюориксоном [8].

## Результаты и обсуждения

### 1. Ионообменные характеристики сорбентов

Катионообменные и анионообменные емкости сорбентов представлены в таблице 1. Из данных таблицы 1 видно, что в результате модифицирования природного цеолита катионообменная емкость сорбента несколько снижается за счет возможного блокирования части поверхностных активных групп цеолита модификатором. Анионообменная емкость ПЭИ-КЛ выше соответствующего значения для ПГМГ-КЛ [1], его значение при pH 2 сопоставимо с катионообменной емкостью сорбента.

Таблица 1. Ионообменные характеристики сорбентов

Сорбент	Катионообменная емкость, Мгэкв/г	Анионообменная емкость [2], Мгэкв/г	
		pH 7	pH 2
ПЭИ-КЛ	1.16	0.2-0.3	0.8
КЛ	1.43	-	-

### 1. Равновесие сорбции аммония

Изотермы сорбции аммония из поверхностной воды на  $\text{Na}^+$  и равновесной формах КЛ и ПЭИ-КЛ были получены в статических условиях путем изменения отношения объема раствора (V) к массе сорбента (m). Из рис.1 видно, что изотермы сорбции аммония на модифицированном ПЭИ и природном цеолитах практически совпадают и являются линейными. Значения коэффициентов распределения аммония на исследованных сорбентах практически одинаковые. Величина коэффициента распределения аммония на  $\text{Na}^+$  форме сорбентов значительно выше, чем на равновесной форме, таблица 2.  $\text{Na}^+$  форма сорбентов была выбрана для дальнейших исследований.

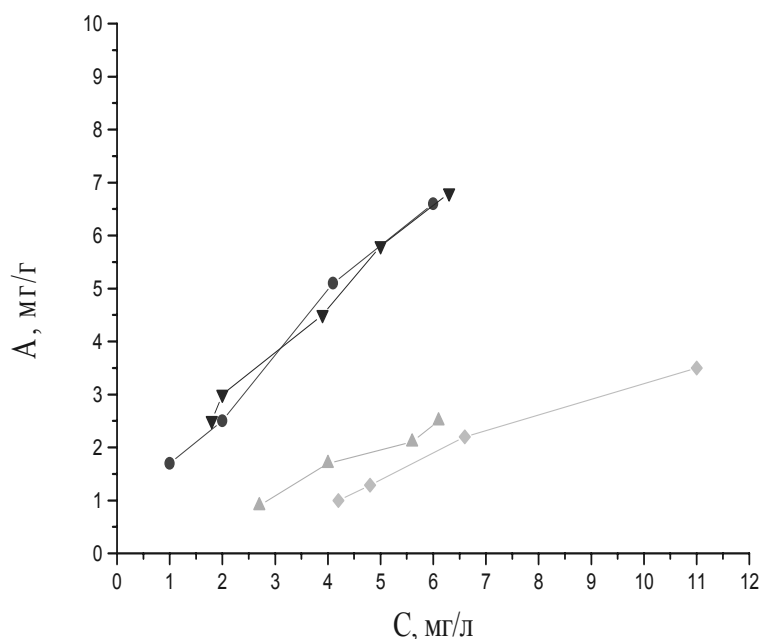


Рис. 1. Изотермы сорбции аммония из поверхностной воды на ПЭИ-КЛ (▼-Na<sup>+</sup> форма, ◇ - равновесная форма), на природном КЛ (■ – Na<sup>+</sup>- форма, ▲ - равновесная форма). Время контакта 53 дня

Таблица 2. Коэффициенты распределения аммония на модифицированном ПЭИ и природном цеолитах из поверхностной воды

Сорбент	Коэффициент распределения, Г, мл/г	
	Na <sup>+</sup> форма	Равновесная форма
ПЭИ-КЛ	1250	250
КЛ	1300	280

## 2. Динамика сорбции аммония и кальция

Динамические выходные кривые сорбции аммония и кальция из поверхностной воды на ПЭИ-КЛ и КЛ получены при одинаковых условиях, рис.2. Из данных рис.2 видно, что на обоих сорбентах селективность к аммонiu выше, чем к кальциu, т.к. кальций выходит первый. На модифицированном цеолите (ПЭИ-КЛ) наблюдается ухудшение сорбции аммония и кальция по сравнению с сорбцией этих катионов на природном КЛ, особенно заметное для кальция. В динамическом опыте концентрации кальция – макрокомпонента поверхностной воды – остаются близкими с исходной. Ухудшения сорбции аммония на ПЭИ-КЛ меньше, по-видимому, в силу его высокой селективности к сорбенту. Возможно, такое поведение кальция и аммония в динамических условиях связано с изменением их кинетических характеристик на модифицированном сорбенте.

Аналогичная картина в поведении катионов аммония и кальция при их совместной динамике сорбции из поверхностной воды наблюдается для органоцеолитов с модификаторами иной природы. Динамические кривые сорбции этих катионов были также получены на ПГМГ – КЛ в Na<sup>+</sup> форме, где в качестве матрицы был использован природный клиноптилолит Тедзами (Грузия), рис. 2а. В работе [5] установлено значительное ухудшение сорбционных характеристик микрокомпонента стронция при его сорбции из поверхностной воды в динамических условиях на ПГМГ – КЛ в сравнении с данными на природном КЛ. Таким образом, видно, что на модифицированных цеолитах различных типов в динамических

условиях эффективность сорбции двухзарядных ионов незначительна в отличие от однозарядного иона аммония.

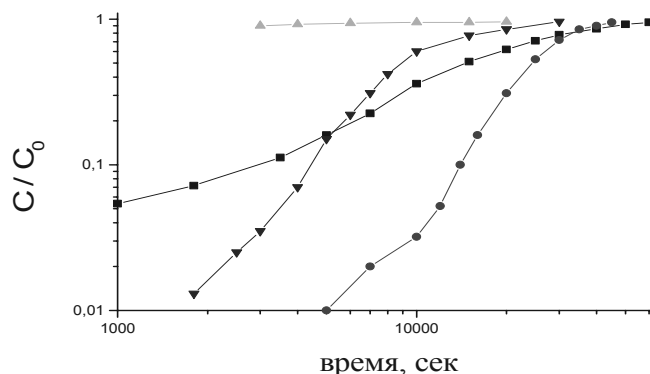


Рис. 2. Выходные кривые сорбции кальция (▲, ▼) и аммония (■, ●) из поверхностной воды на  $\text{Na}^+$  формах ПЭИ-КЛ (▲, ■); на КЛ (▼, ●). Навеска сорбентов 2,5 г; сечение колонны  $0,45 \text{ см}^2$ ; скорость течения раствора 4 мл/мин

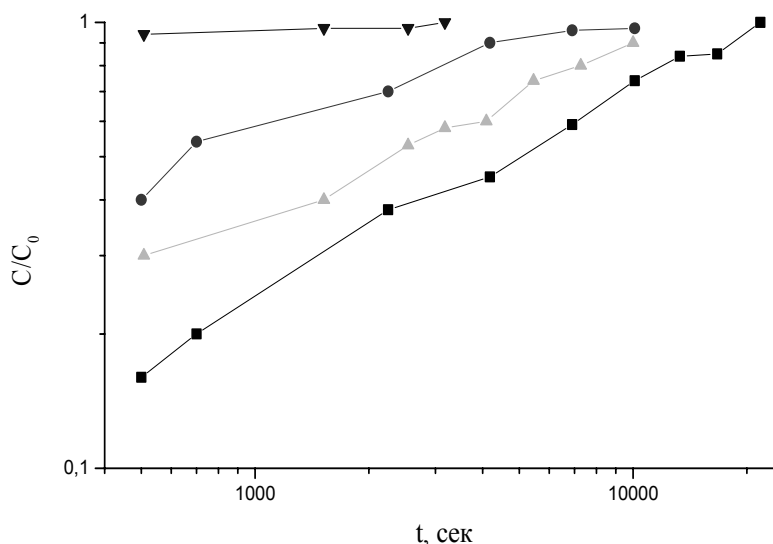


Рис.2 а. Выходные кривые сорбции кальция (▼, □) и аммония (▲, ■) из поверхностной воды на  $\text{Na}^+$  формах ПГМГ-КЛ (▼, ▲)); на КЛ месторождения Тедзами (□, ■). Навеска сорбентов 0,68 г; сечение колонны  $0,22 \text{ см}^2$ , скорость течения раствора 2,8 мл/мин

### 3. Десорбция аммония и кальция в динамических условиях

Были получены динамические кривые десорбции аммония и кальция с ПЭИ-КЛ и КЛ раствором  $2\text{н NaCl}$  при одинаковых условиях. Зависимости степени десорбции аммония и кальция от числа колоночных объемов раствора приведены на рис 3. Из данных рис.3 видно, что аммоний вытесняется раньше, чем кальций для обоих сорбентов. Оба катиона - аммоний и кальций - вытесняются быстрее с КЛ, чем с ПЭИ-КЛ. Также из этих результатов следует, что для полного вытеснения кальция, особенно с ПЭИ-КЛ требуется большой избыток раствора  $2\text{н NaCl}$ .

Для обоих сорбентов был проанализирован состав регенерационных растворов, полученных для различных скоростей его течения. Было показано, что максимальная степень концентрирования аммония достигается при использовании природного клиноптилолита, в тоже время, как при использовании

модифицированного ПЭИ цеолита достигается более высокое отношение концентраций аммония и кальция в регенерационном растворе, таблица 3.

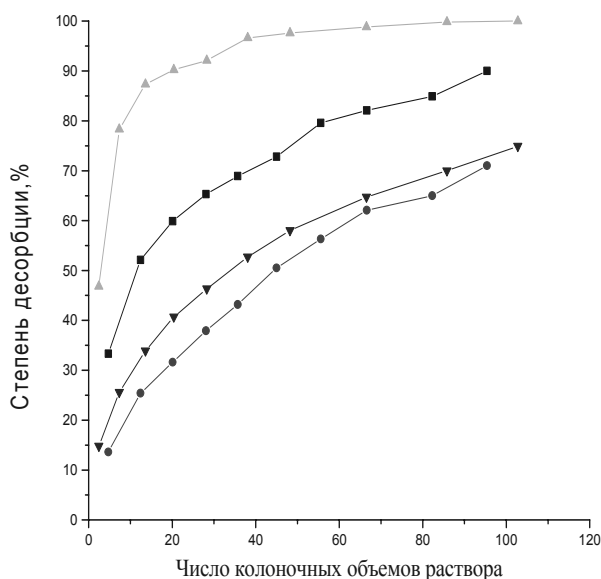


Рис. 3. Степень десорбции аммония и кальция от числа колоночных объемов раствора 2N NaCl (масса сорбента 2,5 г, скорость течения раствора 1,4 мл/мин). ПЭИ-КЛ – аммоний (■), кальций (●); КЛ – аммоний (▲), кальций (▼)

Таблица 3. Отношение концентраций аммония и кальция в регенерационных растворах модифицированного ПЭИ и природного цеолитов в зависимости от скорости течения 2N NaCl (число колоночных объемов раствора 5).

Сорбент	Скорость течения, см/сек	$C_{NH_4}/C_{Ca}$
ПЭИ-КЛ	0.01	2.6
ПЭИ-КЛ	0.03	2.6
ПЭИ-КЛ	0.05	2.4
КЛ	0.05	0.5
КЛ	0.03	0.7

### 5 ПЭИ-КЛ и КЛ в циклах “сорбция – десорбция”

Для подтверждения возможности использования ПЭИ-КЛ для очистки поверхностной воды от иона аммония в циклическом динамическом процессе были проведены 4 цикла “сорбция – десорбция” в сравнении с аналогичными данными на природном КЛ.

**Условия сорбции:** Стадия сорбции приводилась до момента, когда концентрация аммония в растворе становилась исходной.

**Условия десорбции:** Для десорбции катионов с сорбентов использован раствор 2N NaCl. При скорости десорбции  $V=0,01$  см/сек объем раствора, равный во всех циклах, составил примерно 30 колоночных объемов.

Результаты динамики сорбции и десорбции аммония и кальция в циклах “сорбция – десорбция” для исследованных сорбентов приведены в таблице 4. Из данных табл.4 видно, что на модифицированном ПЭИ и природном цеолитах количество аммония в циклах практически одинаковое. После 2-3 циклов происходит стабилизация; при этом, количество аммония на обоих сорбентах составляет 0,6-0,7 от их динамической емкости за счет сорбции на частично

отработанном сорбенте и неполноты десорбции. На модифицированном ПЭИ цеолите количество аммония в циклах превышает соответствующее значение для кальция ~ в 2 раза, несмотря на то, что микрокомпонент аммоний сорбируется из поверхностной воды на фоне макрокомпонента кальция.

Таблица 4. Количество аммония и кальция в циклах “сорбция-десорбция” на модифицированном ПЭИ и природном цеолите ( $S= 0,57 \text{ см}^2$ ,  $V_{\text{десорб}}= 0,01 \text{ см}^3/\text{сек}$ ,  $q=30$ )

N цикла	ПЭИ-КЛ		КЛ	
	Аммоний Мгэкв/г	Кальций Мгэкв/г	Аммоний Мгэкв/г	Кальций Мгэкв/г
1	0,27	0,30	0,21	0,43
2	0,23	0,14	0,17	0,42
3	0,21	0,11	0,17	0,40
4	0,21	0,11	0,17	0,41

### Заключение

1. Особенности сорбции аммония на модифицированном ПЭИ цеолите из поверхностной воды связаны с высокой его селективностью к сорбенту, в отличие от макрокомпонента кальция. В целях очистки вод от загрязнителей модифицированный ПЭИ цеолит может быть использован в циклических процессах сорбции и десорбции аммония.

2. Динамика сорбции аммония на модифицированном ПЭИ цеолите происходит практически без изменения концентрации макрокомпонента кальция в поверхностной воде.

3. При использовании модифицированного ПЭИ цеолита наблюдается более высокое соотношение концентрации аммония и кальция в регенерационном растворе, чем при использовании природного цеолита

### Список литературы

1 Никашина В.А., Гембицкий, П.А., Кац Э.М, Бокша Л.Ф, Галузинская А.Х. Оргноминеральные сорбенты на основе клиноптилолитсодержащих туфов. Сообщение 1. Получение оргноминеральных анионообменников с использованием полигексаметиленгуанидина. // Известия Академии наук. Серия химическая 1994, №9, с.1550-1553.

2.Никашина В.А, Гембицкий П.А, Кац Э.М, Бокша Л.Ф, Галузинская А.Х..Оргноминеральные сорбентв на основе клиноптилолитсодержащих туфов и полиэтиенимина// ЖПХ, 2001, т.74, Вып. 9, с. 1410-1412.

3. Huggerty G.M Bowman R.S. Sorption of and other chromate and other inorganic anions by orgao-zeolite// Envir.Sci.Technol.,V 28, 1994, p.452-458.

4. Bowman R.S. Application surfactant-modified zeolites to environmental remediation, //Microporous and Mesoporous Materials, V.61, 2003, p. 43-57.

5. Nikashina V.A., Kats E.M., Komarova I.V, Galkina N.K., Sheptovetskaja K.L. Study

of cation-exchange properties of an organozeolite// Zeolites and Mesoporous Materials at dawn of the 21<sup>th</sup> century. Preceeding of the 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Montpellier, France 8-13 July 2001, Elsevier 2001, p.361, CD22-p-12.

6. Богданова В.И., Белицкий И.А., Предина Л.М., Галай Г.И., Дробот И.Б., Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по поглощенному аммонии. Отраслевая методика. Инструкция N24, Новосибирск, 1993, 18 с.

7. Шарло Г. Методы аналитической химии М., "Химия" 1965, с.547

8. Справочник технического комитета по стандартизации. Государственный контроль качества воды. М., ИПК Издательство стандартов. 2003 г., с.290.

---

**Кац Эсфирь Моисеевна** - научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

**Kats Esfir M.** - researcher, Laboratory of sorption methods GEOkhi RAS, Moscow, e-mail: [Nikashina@geokhi.ru](mailto:Nikashina@geokhi.ru)

УДК 541.183.123.8

## Координационно-ионная иммобилизация глюкоамилазы на ионообменниках

Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф., Загородний А.А.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 24.05.2010 г.

---

### Аннотация

Изучен процесс координационно-ионной иммобилизации глюкоамилазы на носителях АНКБ-2 и АНКБ-50 с использованием в качестве комплексообразователей ионов переходных металлов Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II). Определены каталитическая активность и цикличность работы полученных гетерогенных биокатализаторов.

**Ключевые слова:** глюкоамилаза, координационно-ионная иммобилизация, аминокарбоксильные ионообменники.

The process of ion- co-ordinating immobilization of glucoamylase on ANKB-2 and on ANKB-50 carriers using ions of transitional metals as complex generators was studied. The catalytic activity and work recurrence of the obtained heterogeneous bio-catalysts were defined.

**Keywords:** glucoamylase, the ion – co-ordinating immobilization, aminocarboxile ion-exchangers

---

### Введение

С каждым годом ферментные препараты находят все большее применение в медицине, фармацевтической, пищевой, легкой и других отраслях промышленности. Глюкоамилаза ( $\alpha$ -1,4-глюкан-глюкогидролаза, КФ 3.2.1.3.) катализирует последовательное отщепление концевых остатков  $\alpha$ -D-глюкозы с нередуцирующих концов полисахаридов, обладает экзогенным механизмом воздействия на субстрат. Отличительной особенностью глюкоамилазы является способность в десятки раз быстрее гидролизовать высокополимеризованный субстрат, чем олиго- и дисахариды [1].