

**На правах рукописи**



**Карпенко Татьяна Валерьевна**

**ПЕРЕНОС ИОНОВ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ  
ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И АМИНОВ**

**1.4.6. Электрохимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

**Краснодар – 2023**

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: **Шельдешов Николай Викторович**  
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Козадерова Ольга Анатольевна**  
доктор химических наук, доцент,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Воронежский государственный  
университет инженерных технологий»,  
профессор кафедры неорганической химии и  
химической технологии

**Каюмов Руслан Рифатович**  
кандидат химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки «Федеральный  
исследовательский центр проблем химической  
физики и медицинской химии РАН», старший  
научный сотрудник отдела функциональных  
материалов для химических источников энергии

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Южный федеральный  
университет», г. Ростов-на-Дону

Защита диссертации состоится 29 августа 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <http://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» июня 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук



Шкирская С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последние годы возрос интерес к процессам получения органических кислот и аминов из их солей с помощью электродиализа с использованием биполярных мембран, а также к электродиализным процессам выделения органических кислот из ферментационных смесей. Основным достоинством биполярного электродиализа является возможность проведения этих процессов без использования химических реагентов и, как следствие, без образования сточных вод, что делает данную технологию совместимой с принципами «зеленой» химии.

Новые возможности для выделения индивидуальных органических кислот из ферментационных смесей появляются при использовании многослойных мембран. Такие мембраны нашли применение при разделении разновалентных минеральных ионов и могут представлять интерес для разделения органических кислот, которые могут находиться в растворе в виде ионов с разным зарядом в зависимости от pH. Селективностью таких мембран по отношению к определенным ионам можно управлять, изменяя плотность тока в процессах разделения. Для повышения эффективности процесса разделения органических кислот необходимо исследование процессов переноса ионов и молекул кислот через многослойные мембраны.

Каждая мембрана, используемая в электродиализных процессах получения аминов и органических кислот из их солей, находится в несимметричной многокомпонентной системе, в которой по разные стороны мембраны присутствуют растворы электролитов различной природы. Эффективность таких процессов в первую очередь определяется электрохимическими характеристиками отдельных мембран, как биполярных, так и монополярных, входящих в мембранный пакет электродиализного аппарата. Одной из основных характеристик мембран в таких системах являются потоки молекул и ионов, которые зависят от концентрации компонентов раствора и от плотности электрического тока.

Электромембранные системы, содержащие органические кислоты или амины, интенсивно исследовались в последние десятилетия. Однако многие вопросы остались недостаточно изученными из-за сложности таких систем. В частности, открытым является вопрос о том, какой вклад дает каждая из мембран в интегральные характеристики мембранного пакета. Нерешенной является также проблема корректного измерения потоков ионов через ионообменные мембраны, находящиеся в несимметричных многокомпонентных системах.

**Степень разработанности темы исследования.** В условиях, приближенных к реальным электродиализным процессам, при протекании через мембрану электрического тока широко используют метод Гитторфа, позволяющий определять эффективные числа переноса ионов. Основной проблемой при использовании этого метода является исключение влияния на

исследуемую мембрану процессов, протекающих на соседних мембранах и на электродах. Такие процессы изменяют состав растворов, контактирующих с исследуемой мембраной, а также могут приводить к потерям определяемых ионов.

Известные методы рН-стата и с-стата, гидродинамической изоляции (Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В.), с «насыпными» мембранами (Ласкорин Б.Н.), метод определения чисел переноса через биполярную мембрану (Гребень В.П.) не позволяют измерять числа переноса всех ионов, переносимых через мембрану, находящуюся в многокомпонентной несимметричной системе.

На сегодняшний день известно достаточно большое количество работ, посвященных исследованию свойств ионообменных мембран, находящихся в растворах органических кислот (Lightfoot E.N., Dohno R., Pourcelly G., Xu T., Bazinet L., Письменская Н.Д., Козадерова О.А., Мельников С.С.), и процессов получения органических кислот с помощью электродиализа (Wang Q., Wang Y., Prochaska K., Ferrer J.S.J.). Применение электродиализных методов для получения аминов из их солей описано в работах Брикенштейна М.А., Chang Y., Jayaraman K., Гребня В.П. Однако в перечисленных работах задача исследования влияния отдельных мембран на характеристики электродиализных процессов получения органических кислот и аминов из их солей не ставилась.

В литературе описано много работ, посвященных изучению процессов извлечения органических кислот из ферментационных смесей и промышленных сточных вод с использованием электродиализных методов (Chandra A., Moon P.J., Thang V.). Новые возможности для разделения ионов появляются при использовании многослойных ионообменных мембран (Sata T., Balster J., Заболоцкий В.И.). Генерация ионов водорода и гидроксидов на межфазных границах в двухслойных мембранах с антиполярными слоями представляют особый интерес для разделения органических кислот, так как приводит к изменению рН примембранных растворов и, как следствие, к протеканию реакций протонирования и депротонирования молекул и ионов органических кислот. Изучение этих процессов необходимо для выбора оптимальных условий проведения электродиализного разделения органических кислот.

**Целью работы являлось** выявление закономерностей переноса ионов через монополярные и биполярные мембраны в электродиализном процессе получения аминов и органических кислот и установление влияния отдельных мембран на интегральные характеристики данного процесса.

#### **Задачи работы:**

1. Разработать метод определения потоков ионов через индивидуальные ионообменные мембраны, находящиеся в несимметричных многокомпонентных системах, содержащих амины или органические кислоты.

2. Исследовать электрохимические характеристики индивидуальных мембран и содержащих их элементарных ячеек в электромембранных системах для получения аминов и органических кислот из растворов их солей.

3. Установить зависимость выходов по току аминов и органических кислот в элементарных ячейках от электрохимических характеристик ионообменных мембран.

4. Выявить закономерности конкурирующего переноса органических кислот через анионообменную и двухслойную мембраны на примере уксусной и малоновой кислот.

**Научная новизна основных результатов.** Разработан метод определения потоков ионов через индивидуальные мембраны, находящиеся в несимметричных системах (когда состав и концентрации компонентов растворов, контактирующих с мембраной, разные). Впервые определены потоки ионов через ионообменные мембраны в электромембранных системах, содержащих амины и органические кислоты. Показано, что сравнительно низкие значения потоки и эффективные числа переноса аминов и органических кислот в биполярные мембраны объясняются диффузионной стадией их переноса через соответственно анионообменный и катионообменный слои биполярной мембраны.

Установлено, что на величину коэффициента специфической селективной проницаемости анионообменной мембраны Ralex АМН и двухслойной мембраны Ralex АМН|МФ-4СК, используемых в процессе селективного разделения малоновой и уксусной кислот, существенное влияние оказывают рН раствора и плотность электрического тока.

**Теоретическая и практическая значимость результатов работы.** Теоретическая значимость работы обусловлена установлением влияния плотности тока и рН раствора на протекание реакций протонирования и депротонирования ионов и молекул органических кислот в процессе их разделения с использованием анионообменной мембраны Ralex АМН-Pes и двухслойной мембраны Ralex АМН-Pes|МФ-4СК.

Практическая значимость работы обусловлена разработкой метода определения потоков ионов через исследуемые ионообменные мембраны в системах, содержащих амины и органические кислоты. Важным результатом для практики представляются также результаты исследований, которые могут быть использованы при создании безреагентных электромембранных процессов получения аминов и органических кислот из их солей, а также процессов выделения органических кислот из их смесей.

**Методы исследования.** В соответствии с поставленной целью и задачами диссертационной работы электрохимические характеристики мембран исследовались с помощью методов электрохимической импедансной спектроскопии, вольтамперометрии, измерения диффузионной проницаемости, кондуктометрии и рН-метрии. Строение ионообменных мембран исследовалось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с локальным рентгеновским зондовым микроанализом. Измерение потоков ионов

через мембраны в системах, содержащих амины и органические кислоты, осуществлялось с помощью разработанного метода.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Новый метод определения потоков и эффективных чисел переноса ионов через индивидуальные мембраны.

2. Разработанный метод позволяет выявлять мембраны, вносящие наибольший вклад в снижение выходов по току в процессах получения органических кислот и аминов из их солей.

3. Коэффициенты диффузионной проницаемости анионообменных мембран по отношению к солям аминов остаются практически постоянными во всем диапазоне концентрации в отличие от коэффициентов диффузионной проницаемости катионообменных мембран по отношению к солям органических кислот.

4. Коэффициенты специфической селективной проницаемости анионообменной мембраны Ralex АМН и двухслойной мембраны Ralex АМН|МФ-4СК зависят как от рН раствора, так и от плотности электрического тока. В системе с двухслойной мембраной Ralex АМН|МФ-4СК в зависимости от плотности тока наблюдается инверсия селективности: при токах меньше предельного мембрана селективна по отношению к уксусной кислоте, а при токах выше предельного – к малоновой кислоте.

**Степень достоверности полученных результатов** подтверждается воспроизводимостью полученных данных и использованием комплекса современных физических и электрохимических методов исследования. Полученные в работе результаты не противоречат данным, представленным в литературе.

**Личный вклад соискателя.** Разработка и экспериментальная проверка метода определения потоков и чисел переноса ионов через индивидуальные ионообменные мембраны. Комплексное исследование процессов переноса через ионообменные мембраны в системах, содержащих амины и органические кислоты, систематизация и интерпретация экспериментальных данных. Постановка цели и задач исследования, обсуждение полученных данных выполнены совместно с научным руководителем. Публикации написаны в соавторстве.

**Публикации и апробация результатов работы.** Результаты диссертационного исследования представлены в 15 научных работах, в том числе в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых Scopus и Web of Science, 11 тезисах в сборниках докладов международных и всероссийских конференций.

Материалы научного исследования представлены на международных и всероссийских конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2015-2021), XXI межвузовской студенческой научной конференции «СТУДЕНТ - ИССЛЕДОВАТЕЛЬ - УЧИТЕЛЬ» (Санкт-Петербург,

Россия, 2019), «Мембраны-2019» (Сочи, Россия, 2019), «Мембраны-2022» (Тульская область, Россия, 2022), Краевой отчетной конференции грантодержателей Кубанского научного фонда (Сочи, Россия, 2021, 2022).

Исследования по теме работы поддержаны грантами РФФИ (проекты № 17-08-01689, Аспиранты № 20-38-90116), РНФ (проект № 19-13-00339) и Кубанского научного фонда (проект № МФИ-20.1/124). Высокая оценка результатов исследования подтверждается неоднократным получением соискателем именных стипендий Правительства РФ и Администрации Краснодарского края.

**Структура диссертации.** Работа состоит из введения, 6 глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, включая 70 рисунков, 8 таблиц, список использованных источников из 161 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** ставится проблематика и обосновывается актуальность научного исследования, формулируются цель и задачи работы.

В **первой** главе представлен обзор научных работ по теме диссертационного исследования. Проанализированы достоинства и недостатки известных методов определения потоков и чисел переноса ионов через ионообменные мембраны. Проведен анализ публикаций, посвященных исследованию влияния органических компонентов на электрохимические характеристики ионообменных мембран. Описаны традиционные методы получения аминов и органических кислот, а также разделения органических кислот, и преимущества использования электродиализных методов.

Во **второй** главе представлены объекты и стандартные экспериментальные методы их исследования. В качестве исследуемой биполярной мембраны использовалась мембрана аМБ-2м<sup>1</sup>. В качестве исследуемых катионообменных и анионообменных мембран были выбраны гетерогенные мембраны производства «Щекиноазот» (Россия) и «Mega» (Чехия). Также была исследована двухслойная мембрана Ralex АМН|МФ-4СК<sup>2</sup>.

В **третьей** главе приводится описание разработанного метода для определения потоков и эффективных чисел переноса ионов через индивидуальные мембраны в несимметричных многокомпонентных системах. Приведены результаты экспериментальной проверки метода определения потоков и эффективных чисел переноса ионов через биполярные, анионо- и катионообменные мембраны в системах, содержащих амины или органические кислоты.

Примером использования предлагаемого метода является определение потоков и чисел переноса ионов через анионообменную мембрану в системе для

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность Ковалеву Н.В. за предоставленные образцы мембран.

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность Мельникову С.С. и Ачоху А.Р. за предоставленные образцы мембран.

получения диэтиламина из сульфата диэтиламмония. Метод основан на применении фильтрующих мембран  $F_1$ ,  $F_-$ ,  $F_+$  и  $F_2$  (рис. 1), позволяющих изолировать исследуемую мембрану от соседних мембран, и, тем самым, предотвратить потерю определяемых ионов в камере 4 (рис. 1). Мембраны  $F_1$  и  $F_2$  изолируют исследуемую мембрану от соседних и, тем самым, предотвращают потерю определяемых катионов диэтиламмония в растворе серной кислоты, циркулирующем в кислотной камере. Мембрана  $F_+$ , через которую фильтруется раствор серной кислоты, выполняет роль мембраны с известным числом переноса, так как числа переноса ионов водорода и сульфатных ионов в растворе серной кислоты известны. Таким образом, предлагаемый метод сочетает в себе преимущества двух разных методов.

В разработанном методе, по сравнению с известным методом гидродинамической изоляции<sup>3</sup>, не требуется использование около одной из сторон мембраны специального раствора, в котором отсутствуют определяемые ионы. Кроме того, распределение потоков в электрохимической ячейке, используемой в предлагаемом методе, позволяет задавать любую постоянную по длине мембраны скорость течения раствора вдоль мембраны, характерную для промышленных электродиализных аппаратов.

Зависимость объема раствора в цикле, содержащем раствор 4, а также концентрации серной кислоты и соли амина в этом растворе далее использовали для расчета потоков и чисел переноса ионов через исследуемую мембрану.

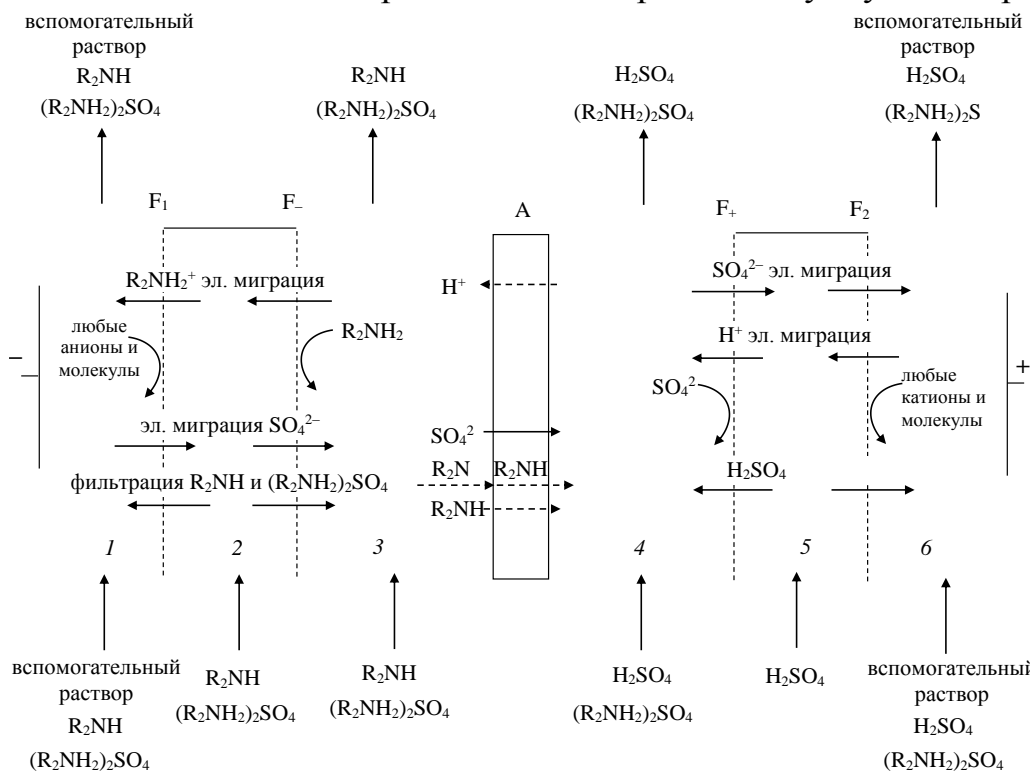


Рисунок 1 – Схема процессов переноса ионов и молекул через исследуемую анионообменную мембрану в системе «раствор серной кислоты – раствор амина и его соли»

<sup>3</sup> Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Орёл И.В., Лебедев К.А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 1150.



Электромиграционные потоки ионов водорода и сульфатных ионов через фильтрационную мембрану  $F_+$  рассчитывали по известным числам переноса этих ионов в растворе серной кислоты по формуле:

$$J_{i,m,F_+} = \frac{It_i}{|z_i|F}, \quad (1)$$

где  $I$  – электрический ток, протекающий через фильтрационную мембрану, А;  $t_i$  – электромиграционное число переноса  $i$ -го иона в растворе серной кислоты, фильтрующейся через мембрану  $F_+$ ;  $z_i$  – заряд иона,  $F$  – постоянная Фарадея. Оба электромиграционных потока используются в расчетах потоков ионов через исследуемую мембрану А.

Конвективный поток ионов водорода и сульфатных ионов через фильтрационную мембрану  $F_+$  рассчитывается по их концентрациям  $\nu_i c$  и скорости фильтрации раствора  $\nu$  через мембрану  $F_+$  по формуле:

$$J_{i,F_+} = \nu_i c \nu, \quad (2)$$

где  $\nu_i$  – индекс  $i$ -го иона в формуле серной кислоты;  $c$  – концентрация серной кислоты в растворе, моль/л;  $\nu$  – скорость фильтрации раствора серной кислоты через фильтрационную мембрану  $F_+$ , м<sup>3</sup>/с.

Формулы для расчета потоков ионов, переносимых через исследуемую мембрану (рис. 1), следуют из уравнений баланса потоков через эту мембрану и скорости накопления ионов в растворе, находящемся в гидравлическом цикле 4.

Уравнение для потока катиона диэтиламмония через анионообменную мембрану в раствор 4 имеет вид:

$$J_{am,a,AM} = \frac{dn_{am,4}}{d\tau}, \quad (3)$$

где  $n_{am,4}$  – количество катионов диэтиламмония в растворе 4, моль;  $\tau$  – время, с.

Уравнение для расчета потока ионов водорода через анионообменную мембрану имеет вид:

$$J_{H,b,AM} = -\frac{dn_{H,4}}{d\tau} + J_{H,F_+} + J_{H,m,F_+}, \quad (4)$$

где  $n_{H,4}$  – количество ионов водорода в растворе 4, моль;  $J_{H,F_+}$  – конвективный поток ионов водорода в составе серной кислоты в кислотную камеру через фильтрационную мембрану  $F_+$ , моль/с;  $J_{H,m,F_+}$  – электромиграционный поток ионов водорода в кислотную камеру через фильтрационную мембрану  $F_+$ , моль/с.

Уравнение для потока сульфатных ионов через анионообменную мембрану имеет вид:

$$J_{SO_4,a,AM} = \frac{dn_{SO_4,4}}{d\tau} + \frac{1}{2} \frac{dn_{am,4}}{d\tau} + J_{SO_4,m,F_+} - J_{SO_4,F_+}, \quad (5)$$

где  $n_{SO_4,4}$  – количество сульфат-анионов в растворе 4, моль;  $J_{SO_4,m,F_+}$  – электромиграционный поток сульфатных ионов из кислотной камеры

через фильтрационную мембрану  $F^+$ , моль/с;  $J_{\text{SO}_4, F^+}$  – конвективный поток сульфатных ионов в кислотную камеру через фильтрационную мембрану  $F^+$ , моль/с.

Эффективные числа переноса ионов по их потокам рассчитывали по уравнению:

$$T_i = \frac{|z_i| F J_i}{I} \quad (6)$$

где  $T_i$  – эффективное число переноса определяемого иона через исследуемую анионообменную мембрану;  $J_i$  – поток определяемого иона через исследуемую анионообменную мембрану, моль/с.

Максимальные абсолютные ошибки, возникающие при расчете потоков ионов по уравнениям (3), (4) и (5) не превышают 5 мкмоль/мин. Предложенный метод может применяться не только для изучения анионообменных мембран, но и катионообменных, биполярных и других мембран.

Из зависимостей потоков ионов через анионообменную мембрану Ralex АМН (рис. 2а) видно, что потоки ионов водорода и сульфатных анионов линейно возрастают с увеличением плотности тока. Это объясняется существенным вкладом миграционной составляющей в потоки этих ионов.

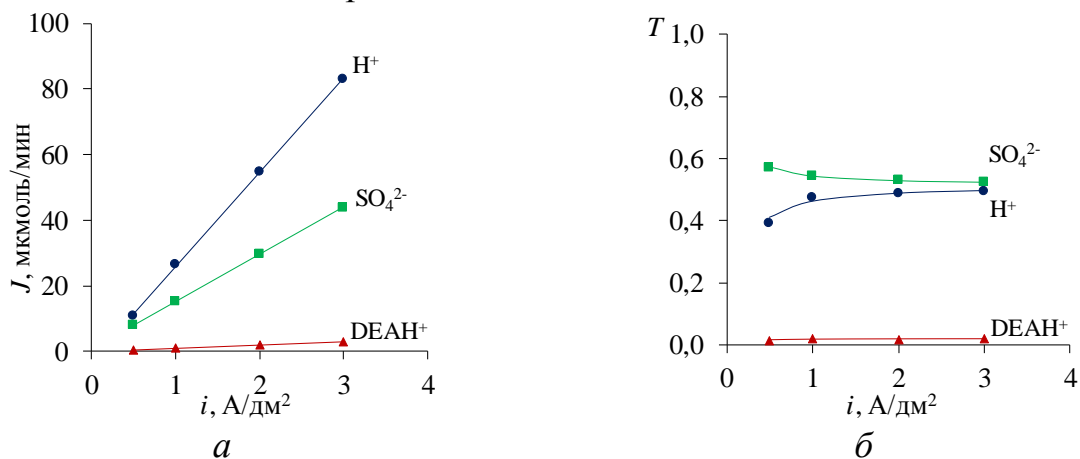


Рисунок 2 – Зависимости потоков (а) и эффективных чисел переноса (б) ионов через анионообменную мембрану Ralex АМН от плотности электрического тока в системе «1 моль-экв/л раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | мембрана | раствор смеси 0,5 моль-экв/л диэтиламина и 0,25 моль-экв/л сульфата диэтиламония»

Поток ионов водорода (рис. 2а, кривая 1) через анионообменную мембрану Ralex АМН намного больше потока сульфатных ионов (рис. 2а, кривая 2), а эффективные числа переноса противоиона (сульфатный ион) и коиона (ион водорода) близки к 0,5 (рис. 2б). Это свидетельствует о низкой селективности анионообменной мембраны, находящейся в исследуемой системе.

Диффузионный поток катиона диэтиламония, который направлен против электрического поля, увеличивается с ростом плотности тока. Это может объясняться тем, что катионы диэтиламония увлекаются гидратированными сульфатными ионами, миграционный поток которых на порядок превышает

поток катионов диэтиламмония. К переносу катиона диэтиламмония из основно-солевой камеры 3 (рис. 1) через анионообменную мембрану добавляется перенос диэтиламина. Молекулы диэтиламина в растворе вблизи поверхности анионообменной мембраны протонируются, превращаясь в катион диэтиламмония. Далее часть катионов диэтиламмония вместе с сульфатными ионами диффундируют в анионообменную мембрану и также вовлекаются в перенос вместе с гидратированными сульфатными ионами.

Заметный поток сульфатных ионов наблюдается через биполярную мембрану (рис. 3). Этим объясняется пониженное эффективное число переноса ионов водорода (0,6-0,8). Потоки катиона диэтиламмония через анионообменную и биполярную мембраны близки по величине (кривые 3 на рис. 2а и рис. 3а).

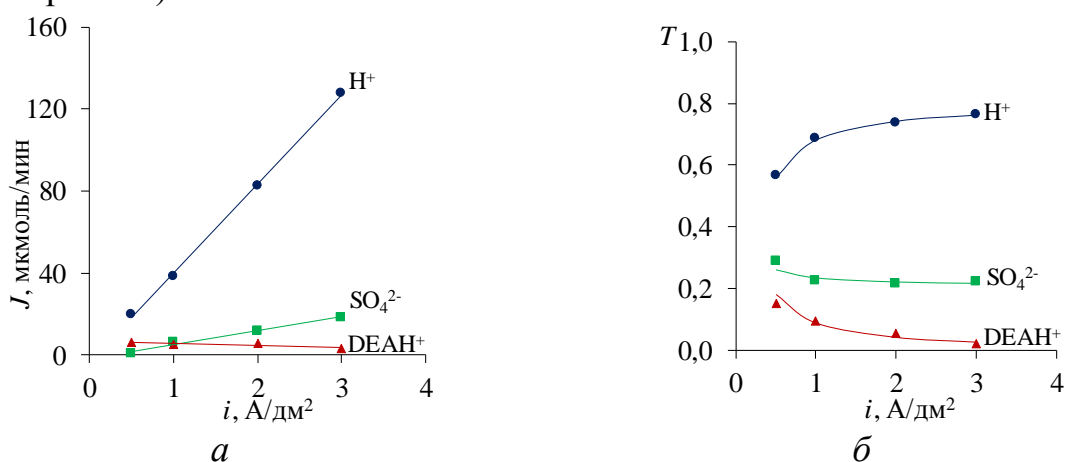


Рисунок 3 – Зависимости потоков (а) и эффективных чисел переноса (б) ионов через биполярную мембрану аМБ-2м от плотности электрического тока в системе «1 моль-экв/л раствор  $H_2SO_4$  | мембрана | раствор смеси 0,5 моль-экв/л диэтиламина и 0,25 моль-экв/л сульфата диэтиламмония»

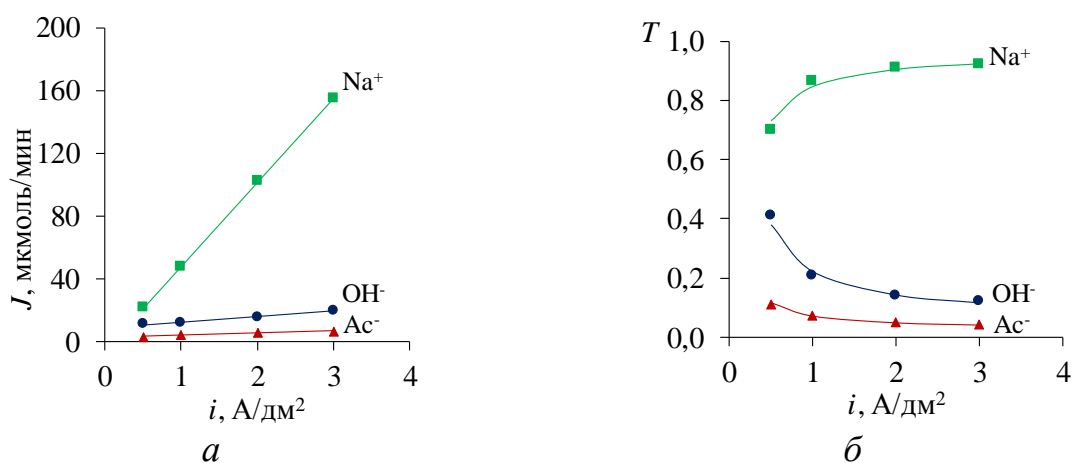


Рисунок 4 – Зависимости потоков (а) и эффективных чисел переноса (б) ионов через катионообменную мембрану Ralex CMH от плотности электрического тока в системе «1 М раствор NaOH | мембрана | раствор смеси 0,5 М уксусной кислоты и 0,5 М ацетата натрия»

Аналогичные зависимости наблюдаются для катионообменных и биполярных мембран в системах с органическими кислотами (рис. 4, 5). Однако, поток ионов гидроксила через катионообменную мембрану ниже потока ионов водорода через анионообменную мембрану. Это объясняется более низкой подвижностью ионов гидроксила, чем ионов водорода, как в фазе геля, так и в поровом пространстве мембраны. В водном растворе предельная электрическая подвижность иона гидроксила ( $198,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ ) примерно в два раза ниже, чем подвижность ионов водорода ( $349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ ).

Это утверждение справедливо для порового пространства мембраны и для гелевых фаз катионообменника и анионообменника при условии равенства концентраций коионов: ионов гидроксила и ионов водорода соответственно. Более высокий поток ионов водорода через анионообменную мембрану из кислотной камеры в солевую, чем поток ионов гидроксила через катионообменную мембрану из щелочной камеры в солевую, наблюдается при получении сильных кислот и щелочей из неорганических солей биполярным электродиализом<sup>4</sup>.

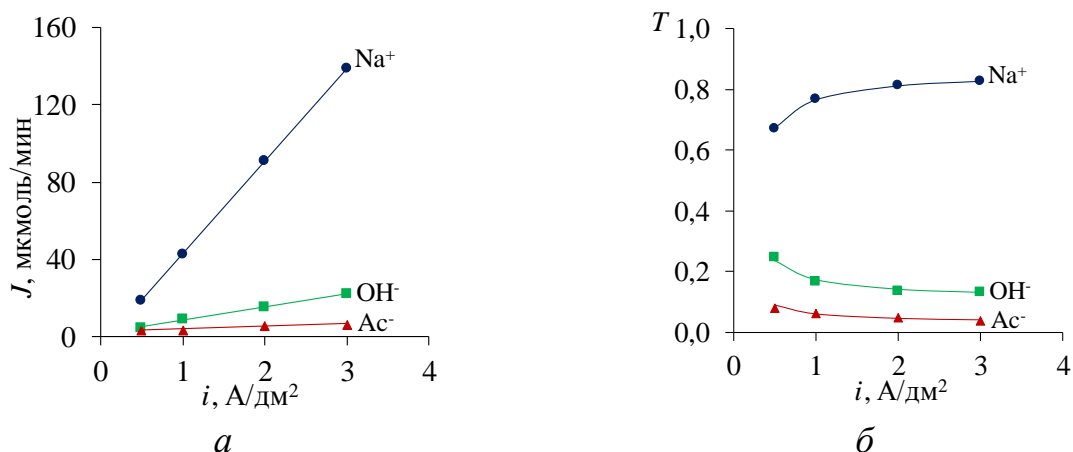


Рисунок 5 – Зависимости потоков (а) и эффективных чисел переноса (б) ионов через биполярную мембрану аМБ-2м от плотности электрического тока в системе «1 М раствор NaOH | мембрана | раствор смеси 0,5 М уксусной кислоты и 0,5 М ацетата натрия»

Потоки и эффективные числа переноса ионов натрия через биполярную мембрану ниже потоков сульфатных анионов (рис. 5), что также вызвано более низкой электрической подвижностью ионов натрия по сравнению с подвижностью сульфатных анионов. Потоки и эффективные числа переноса ионов катиона диэтиламмония почти в два раза ниже, чем ацетатного аниона (кривые 3 на рис. 2 и рис. 4).

В **четвертой главе** представлены результаты исследования электрохимических характеристик биполярных и анионообменных мембран, находящихся в системах, предназначенных для получения метиламина (МА),

<sup>4</sup> Raucq, D., Pourcelly, G., Gavach, C. Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electro-electrodialysis and electrodialysis on bipolar membrane // Desalination. – 1993. – V. 91. – № 2. P. 163-175.

диметиламина (DMA), диэтиламина (DEA) и этилендиамина (EDA) из их средних солей серной кислоты  $(MA)_2H_2SO_4$ ,  $(DMA)_2H_2SO_4$ ,  $(DEA)_2H_2SO_4$  и  $EDAH_2SO_4$  соответственно. Приведены результаты исследования электродиализных процессов получения аминов из растворов их солей.

При исследовании диффузионной проницаемости солей аминов через анионообменные мембраны MA-40, MA-40л, MA-41 и Ralex AMH показано, что дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости этих мембран слабо зависит от концентрации раствора (рис. 6). Это объясняется не только сильным доннановским исключением катионов аминов из гелевой фазы мембраны, но и их бóльшим размером по сравнению с неорганическими ионами. Следовательно, диффузия солей аминов происходит в основном через межгелевый раствор, а дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости остается практически постоянным.

Диффузионный перенос через анионообменные мембраны солей аминов различной природы уменьшается с ростом их молярной массы. Так, диффузионный поток через анионообменную мембрану соли простейшего представителя алифатических аминов – метиламина – примерно в пять раз выше, чем диффузионный поток сульфата диэтиламмония.

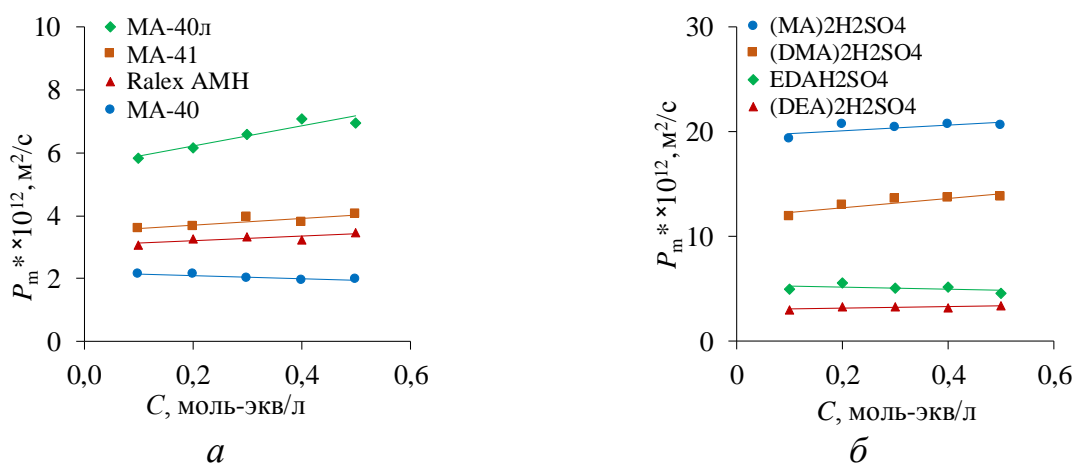
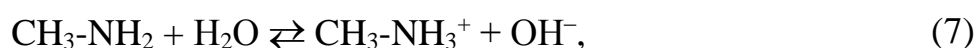


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости сульфата диэтиламмония через различные типы анионообменных мембран (а) и солей аминов различной природы через анионообменную мембрану Ralex AMH (б)

Исследование электродиализных процессов получения аминов из их солей показывает, что при всех плотностях тока удельная электропроводность раствора, циркулирующего через основно-солевые камеры электродиализатора, уменьшается и достигает плато (рис. 7) при значении, близком к удельной электропроводности раствора чистого амина, в котором устанавливается равновесие реакции диссоциации амина по типу основания (например, метиламина, рис. 7б, кривая 4):

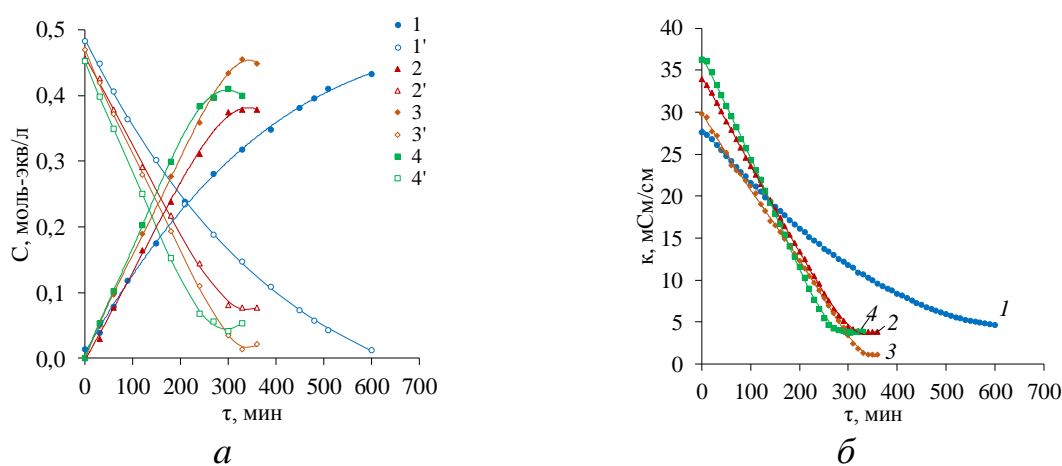


При увеличении плотности тока на электродиализном аппарате процесс происходит интенсивнее, что подтверждается увеличением наклона зависимостей концентраций соли, амина, кислоты и электропроводности основно-солевого раствора от времени работы электродиализного аппарата.

Загрязнение получаемого раствора серной кислоты катионами аминов растет с увеличением концентрации получаемой серной кислоты. Присутствие солевых ионов в кислотной камере вызвано диффузией амина через анионообменный слой биполярной мембраны, а также диффузией амина и соли амина через анионообменную мембрану в раствор серной кислоты. Эти результаты согласуются с исследованиями диффузионной проницаемости.

Интегральные выходы по току серной кислоты и аминов уменьшаются с ростом их концентрации, а также с уменьшением плотности тока. Снижение выходов по току серной кислоты связано в большей степени с переносом ионов водорода через анионообменную мембрану из кислотной камеры электродиализатора в основно-солевою и в меньшей степени с переносом сульфат-аниона через биполярную мембрану.

Высокие эффективные числа переноса ионов водорода через анионообменную мембрану Ralex АМН согласуются с зависимостями на рисунке 2. Снижение выхода по току аминов связано не только с их переносом в камеру с кислотой, но и с их протонированием ионами водорода, мигрирующим через анионообменную мембрану из кислотной в основно-солевою камеру.



*1, 1' – DEA, 2, 2' – DMA, 3, 3' – EDA, 4, 4' – MA.*

Рисунок 7 – Зависимости концентраций аминов (*1, 2, 3, 4*) и их солей (*1', 2', 3', 4'*) (*а*) и зависимости удельной электропроводности (*б*) в растворе, циркулирующем через основно-солевые камеры электродиализатора от времени его работы

В **пятой главе** содержатся результаты исследования электрохимических характеристик биполярных мембран аМБ-2м и различных типов катионообменных мембран в системах, содержащих уксусную (HAc), малоновую (H<sub>2</sub>Mal) и лимонную (H<sub>3</sub>Cit) кислоты и их натриевые соли NaAc, Na<sub>2</sub>Mal, Na<sub>3</sub>Cit соответственно. Представлены результаты исследования

электродиализных процессов получения органических кислот из растворов их солей.

Дифференциальные коэффициенты диффузионной проницаемости мембраны Ralex CMH по отношению к ацетату, малонату и цитрату натрия увеличиваются с уменьшением концентрации солей (рис. 8). Это объясняется появлением в мембранной системе гидроксида натрия, образующегося в результате гидролиза анионов солей органических кислот.

Коэффициенты диффузионной проницаемости солей аминов через анионообменные мембраны в отличие от коэффициентов диффузионной проницаемости солей органических кислот через катионообменные мембраны не увеличиваются с уменьшением концентрации солей аминов, так как константы диссоциации катионов аминов на порядки меньше констант гидролиза анионов органических кислот. Как и в случае катионов аминов, диффузия солей органических кислот происходит в основном в межгелевой фазе мембраны. При этом различия в величинах коэффициентов диффузионной проницаемости объясняются стерическим фактором. Низкая диффузионная проницаемость цитрата натрия объясняется его большой молярной массой и зарядом.

Различие коэффициентов диффузионной проницаемости ацетата натрия через анионообменные мембраны Ralex CMH и МК-40 (рис. 8а) связано с большей пористостью мембраны Ralex CMH. При набухании мембраны Ralex CMH увеличивается доля макропор, что способствует большему диффузионному переносу ацетата натрия. Капроновая армировка мембраны МК-40 более эластичная, поэтому при набухании мембраны доля макропор увеличивается в меньшей степени.

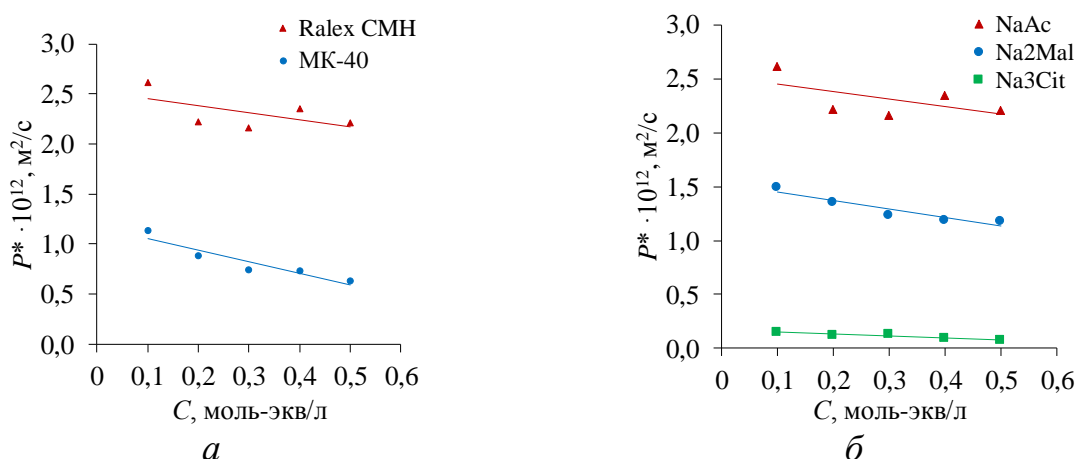
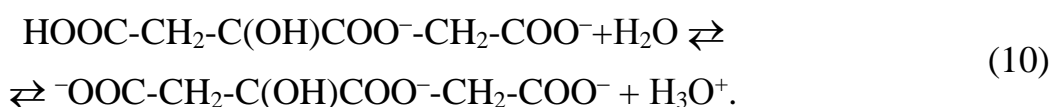
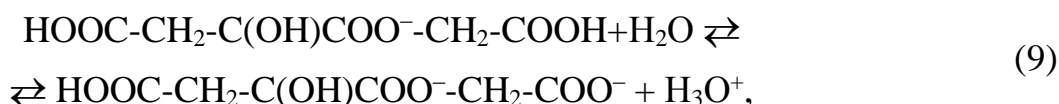
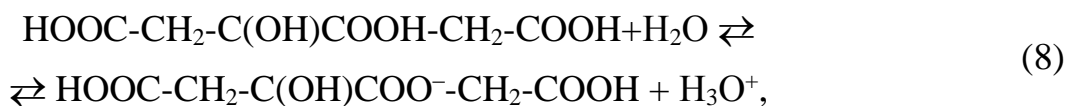


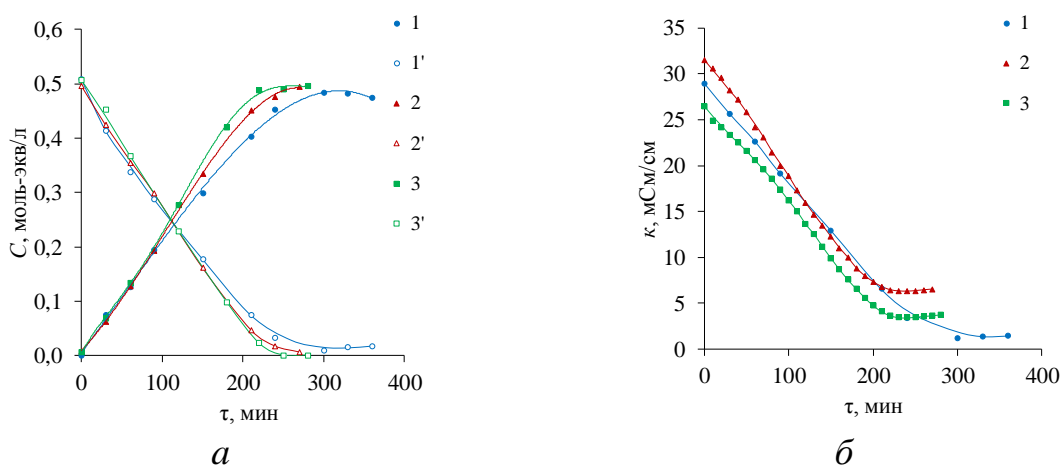
Рисунок 8 – Концентрационные зависимости дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости ацетата натрия через различные типы катионообменных мембран (а) и солей органических кислот различной природы через катионообменную мембрану Ralex CMH (б)

Результаты исследования электродиализных процессов получения органических кислот из их натриевых солей показывают, что снижение концентрации солей органических кислот, как и в случае систем, содержащих

амины, согласуется с уменьшением во времени удельной электропроводности и рН раствора в кислотно-солевой камере (рис. 9). Удельная электропроводность уменьшается и достигает постоянного значения, близкого к удельной электропроводности раствора органической кислоты, в котором устанавливается равновесие реакции диссоциации молекул кислоты (например, лимонной кислоты, рис. 9б, кривая 3):



Присутствие анионов кислот в щелочной камере вызвано их диффузией через катионообменный слой биполярной мембраны, а также диффузией кислоты и соли через катионообменную мембрану в раствор гидроксида натрия. Загрязнение раствора NaOH анионами кислот уменьшается с увеличением их молярной массы и заряда. Полученные результаты согласуются с исследованиями диффузионной проницаемости мембран. Этот эффект связан со снижением диффузионного потока молекул многоосновных кислот через катионообменную мембрану и бóльшим их доннановским исключением из катионообменного слоя биполярной мембраны.



1, 1' – HAc, 2, 2' – H<sub>2</sub>Mal, 3, 3' – H<sub>3</sub>Cit.

Рисунок 9 – Зависимости концентраций органических кислот (1, 2, 3) и их солей (1', 2', 3') (а) и зависимости удельной электропроводности (б) в растворе, циркулирующем через кислотно-солевые камеры электродиализатора, от времени его работы



Интегральные выходы по току органических кислот и гидроксида натрия незначительно уменьшаются с ростом концентраций растворов. Резкое падение выхода по току при временах, близких к завершению процесса, показывает уменьшение эффективности работы электролизатора из-за снижения концентрации ионов натрия в кислотно-солевой камере и переноса иона водорода через катионообменную мембрану в щелочную камеру.

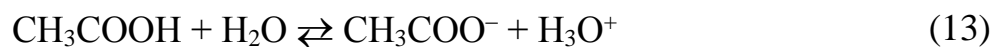
Снижение выходов по току в случае гидроксида натрия связано в большей степени с миграцией иона гидроксила через катионообменную мембрану и в меньшей степени с миграцией иона натрия через биполярную мембрану. Снижение выхода по току органических кислот связано не только с их диффузионным переносом в камеру с гидроксидом натрия, но и с взаимодействием с ионами гидроксила, мигрирующими через катионообменную мембрану из щелочной в кислотно-солевую камеру. Постоянство выходов по току свидетельствует о хорошей селективности как биполярных, так и катионообменных мембран.

В **шестой главе** представлены результаты исследования конкурирующего переноса малоновой и уксусной кислот через коммерческую анионообменную мембрану Ralex АМН и двухслойную мембрану Ralex АМН|МФ-4СК.

Обнаружено, что динамические вольт-амперные характеристики анионообменной мембраны Ralex АМН (рис. 10) имеют необычный вид – их наклон не уменьшается, как обычно при наступлении предельного электродиффузионного тока на ионообменной мембране, а увеличивается с возрастанием плотности тока. Вероятно, увеличение наклона кривых может быть вызвано протеканием двух конкурирующих процессов. Один из них – диссоциации молекул воды, которая ускоряется на границе «анионообменная мембрана – раствор» в области предельного тока и приводит к появлению ионов гидроксила в мембране, имеющих высокую подвижность и увеличивающих электропроводность анионообменной мембраны. Другой процесс – депротонирование молекул и однозарядных анионов малоновой кислоты



и молекул уксусной кислоты

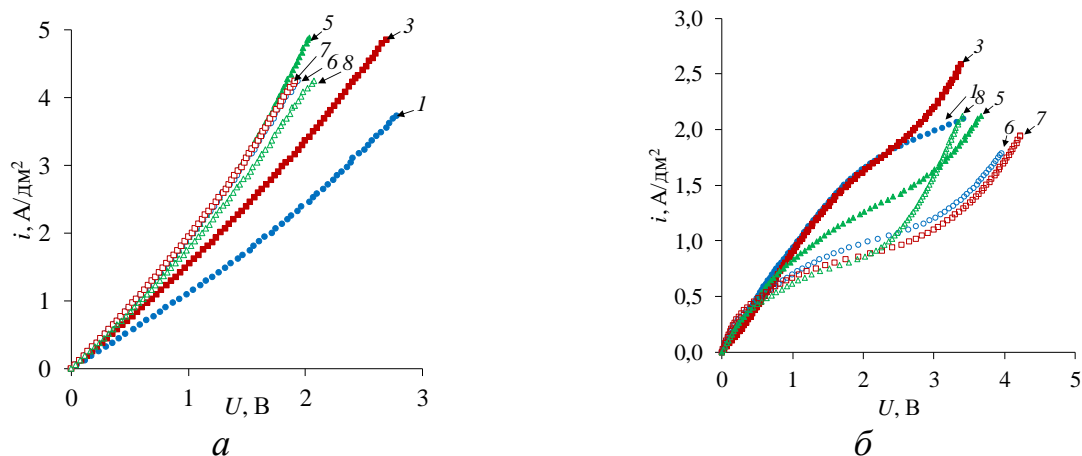


на границе «анионообменная мембрана – раствор», который приводит к переходу анионообменной мембраны в форму двухзарядных анионов малоновой кислоты, имеющую большую электрическую проводимость. Вольт-амперные характеристики анионообменной мембраны Ralex АМН в целом согласуются с

предложенными в работах Котова В.В.<sup>5</sup> и Письменской Н.Д.<sup>6</sup> процессами, протекающими на границе «мембрана – раствор», которые влияют на перенос слабых электролитов через ионообменные мембраны.

Нанесение на поверхность гетерогенной анионообменной мембраны Ralex АМН пленки МФ-4СК приводит к тому, что вольтамперные кривые приобретают вид, близкий к типичному для ионообменных мембран. Это изменение может быть вызвано более быстрым уменьшением концентрации электролитов на границе «пленка МФ-4СК | мембрана Ralex АМН» при увеличении плотности электрического тока, чем на границе «диффузионный слой раствора | мембрана Ralex АМН» в тех же условиях.

Анализ зависимостей коэффициентов селективной проницаемости малоновой и уксусной кислот от плотности тока при различных значениях pH растворов показывает, что анионообменная мембрана Ralex АМН обладает большей селективностью к малоновой кислоте (рис. 11а).



Цифрами на графике указаны значения pH исследуемых растворов.  
Рисунок 10 – Динамические вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex АМН (а) и двухслойной мембраны Ralex АМН|МФ-4СК (б)

Наибольшая селективность к малоновой кислоте наблюдаются при pH = 1. В этом случае происходит преимущественно электромиграционный перенос однозарядного аниона малоновой кислоты из раствора в анионообменную мембрану. Наименьший коэффициент селективной проницаемости наблюдаются при pH = 5. Это объясняется селективностью мембраны к двухзарядным ионам вследствие эффекта преимущественной сорбции двухзарядных противоионов по сравнению с однозарядными.

Наличие плёнки МФ-4СК, содержащей сульфокислотные группы, в двухслойной мембране Ralex АМН|МФ-4СК снижает перенос двухзарядных

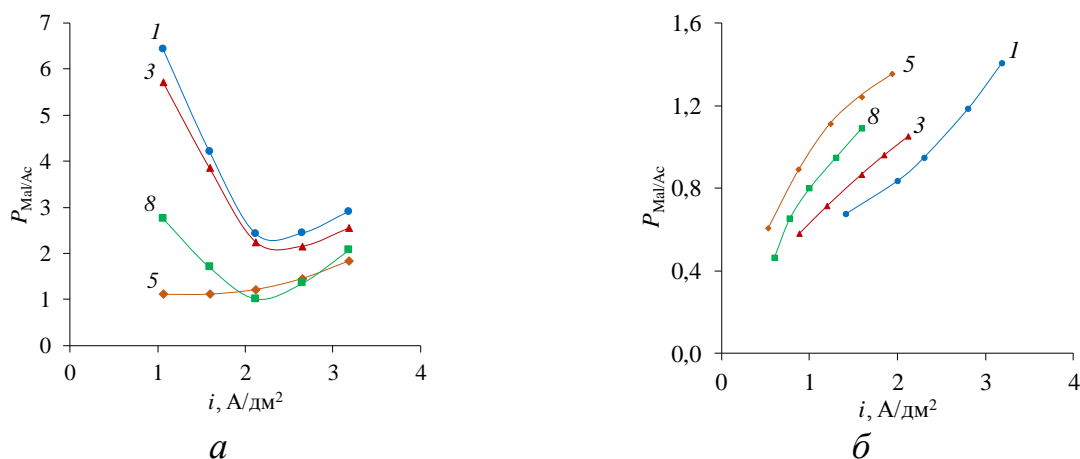
<sup>5</sup> Котов В.В., Емельянов Д.Е., Харьянов Е.Н. Перенос ионов ортофосфорной кислоты через ионитовые мембраны // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 58. – № 1. – С. 58-60.

<sup>6</sup> Rybalkina O.A., Sharafan M.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. Two mechanisms of H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions // J. Mem. Sci. – 2022. – V. 651. – 120449.

анионов малоновой кислоты из-за их большего электростатического отталкивания от фиксированных сульфогрупп в слое МФ-4СК, по сравнению с отталкиванием однозарядных анионов малоновой и уксусной кислот.

Наименьший коэффициент селективности к малоновой кислоте наблюдается в области допредельных электродиффузионных токов во всем диапазоне рН (рис. 11б). В этой области токов мембрана Ralex АМН|МФ-4СК селективна к уксусной кислоте, причём коэффициент селективной проницаемости уксусной кислоты по отношению к малоновой достигает значения  $P_{Ac/Mal} = 1/P_{Mal/Ac} = 1/0,45 = 2,2$ .

При токах, больших предельного, мембрана Ralex АМН|МФ-4СК селективна к малоновой кислоте. Это вызвано ускорением диссоциации молекул воды на границе «МФ-4СК | Ralex АМН» и переносом ионов водорода через пленку МФ-4СК в диффузионный слой раствора. При этом двухзарядные анионы малоновой кислоты, взаимодействуя с ионами водорода, переходят в однозарядные, а ацетатные ионы связываются с ионами водорода, образуя молекулы уксусной кислоты. В результате с увеличением плотности тока увеличивается электромиграционный перенос однозарядных анионов малоновой кислоты и остаётся постоянным диффузионный перенос уксусной кислоты через мембрану Ralex АМН|МФ-4СК.



Цифрами на графике указаны значения рН исследуемых растворов.

Рисунок 11 – Зависимости коэффициента селективной проницаемости малоновой и уксусной кислот от плотности тока при различных значениях рН для анионообменной мембраны Ralex АМН (а) и двухслойной мембраны Ralex АМН|МФ-4СК (б)

Таким образом показано, что, подбирая оптимальные значения рН раствора и плотность электрического тока для определенного типа мембран, можно эффективно использовать процесс электродиализа для разделения уксусной и малоновой кислоты.

## Заключение

Результаты проведенного исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Разработан метод измерения потоков и эффективных чисел переноса минеральных и органических ионов через индивидуальные ионообменные мембраны, находящиеся в несимметричных многокомпонентных системах.

2. С помощью разработанного метода установлено, что основной вклад в снижение выходов по току аминов и органических кислот при их получении из солей в процессе электродиализа вносят анионообменные мембраны и в меньшей степени – катионообменные. Низкие выходы по току аминов ( $0,29 \div 0,38$ ) и серной кислоты ( $0,21 \div 0,37$ ) в системах с аминами связаны с высоким неселективным переносом ионов водорода через анионообменную мембрану ( $0,43 \div 0,51$ ). В случае систем с органическими кислотами низкие выходы по току органических кислот ( $0,5 \div 0,56$ ) и гидроксида натрия ( $0,59 \div 0,66$ ) обусловлены неселективным переносом гидроксил-аниона через катионообменную мембрану ( $0,14 \div 0,15$ ).

3. Коэффициенты диффузионной проницаемости солей аминов через анионообменные мембраны в отличие от коэффициентов диффузионной проницаемости солей органических кислот через катионообменные мембраны не увеличиваются с уменьшением концентрации солей аминов, так как константы диссоциации катионов аминов на порядки меньше констант гидролиза анионов органических кислот.

4. Коэффициент специфической селективности в процессе разделения уксусной и малоновой кислот зависит от pH раствора и плотности электрического тока. Малоновая кислота преимущественно выделяется ( $P_{\text{Mal/Ac}} = 5,7 \div 6,4$ ) из раствора с pH ниже 3 при использовании анионообменной мембраны Ralex АМН при плотностях тока меньше  $1 \text{ А/дм}^2$ . Двухслойная мембрана Ralex АМН|МФ-4СК позволяет преимущественно выделять уксусную кислоту ( $P_{\text{Ac/Mal}} = 2,2$ ) при низких значениях плотности тока ( $0,5 \text{ А/дм}^2$ ) и высоких значениях pH=8 раствора. При плотностях тока выше предельного электродиффузионного мембрана Ralex АМН|МФ-4СК проявляет селективность к малоновой кислоте. Наибольший коэффициент разделения ( $P_{\text{Mal/Ac}} = 1,4$ ) наблюдается при pH=1 и плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$ .

**Основное содержание диссертационной работы изложено в публикациях:**

### Статьи в журналах:

1. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Карпенко Т.В., Ковалев Н.В. Модифицированный метод гидродинамической изоляции для измерения потоков и чисел переноса ионов через анионообменную мембрану в системе “серная кислота–амин и его соль” // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т.10. №3. С. 198-204. (Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I., Karpenko T.V.,

Kovalev N.V. A modified hydrodynamic isolation method to measure ion fluxes and ion transport numbers across an anion-exchange membrane in the sulfuric acid–amine–amine salt system // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. V.2. №3. P. 189-194.)

2. Карпенко Т.В., Ковалев Н.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Исследование процесса получения диэтиламина из его соли методом биполярного электродиализа // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 1. С. 69-78. (Karpenko T.V., Kovalev N.V., Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I. Investigation of the diethylamine producing process from its salt by bipolar electro dialysis // *Membranes and Membrane Technologies*. 2022. V. 4. № 1. P. 59-68.)

3. Карпенко Т.В., Ковалев Н.В., Кириллова К.Р., Ачох А.Р., Мельников С.С., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Конкурирующий перенос малоновой и уксусной кислот через коммерческую и модифицированную анионообменную мембрану Ralex АМН // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 2. С. 135-144. (Karpenko T.V., Kovalev N.V., Kirillova K.R., Achoh A.R., Melnikov S.S., Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I. Competing transport of malonic and acetic acids across commercial and modified RALEX AMH anion-exchange membranes// *Membranes and Membrane Technologies*. 2022. V. 4. № 2. P. 118-126.)

4. Карпенко Т., Kovalev N., Shramenko V. and Sheldeshov N. Investigation of transport processes through ion-exchange membranes used in the production of amines from their salts using bipolar electro dialysis // *Membranes*. 2022. V. 12. 1126.

#### **Тезисы докладов:**

1. Sheldeshov N., Zabolotskiy V., Lebedev K., Kovalev N., Мочалова Т. (Карпенко Т.) Ions' transport through ion exchange membranes in the systems used to obtaining organic acids and bases by bipolar electro dialysis // *Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes»*, Sochi, Russia. 2018. P. 147-149.

2. Карпенко Т., Boyarishcheva A., Kovalev N., Shpak A., Sheldeshov N., Zabolotskiy V. Investigation of the transport of ions and molecules of organic acids and bases through bipolar membranes // *Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes»*, Sochi, Russia. 2019. P. 125-127.

3. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Карпенко Т.В., Ковалев Н.В. Конверсия солей в кислоты, щелочи и основания биполярным электродиализом // *Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «Мембраны-2019»*, Сочи, Россия. С. 85-87.

4. Карпенко Т.В., Боярищева А.Ю., Ковалев Н.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Исследование процессов переноса через мембраны, используемые при получении органических кислот и оснований из их солей, с помощью биполярного электродиализа // *Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «Мембраны-2019»*, Сочи, Россия. С. 384-386.

5. Карпенко Т.В., Ковалев Н.В. Модифицированный метод гидродинамической изоляции исследуемой мембраны // *Сборник «Материалы XXI межвузовской*

студенческой научной конференции «Студент — Исследователь — Учитель». 1-12 апреля 2019, СПб.: Издательство РГПУ им. А. И. Герцена, 2020. С. 463-470.

6. Karpenko T., Kovalev N., Sheldeshov N., Zabolotsky V. Investigation of process of producing diethylamine from its salt by bipolar electro dialysis // Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», Sochi, Russia. 2021. P. 123-125.

7. Kirillova K., Karpenko T., Kovalev N., Achoh A., Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotsky V. Investigation of competing transport of organic acid ions through anion exchange membrane and asymmetric bipolar membrane Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», Sochi, Russia. 2021. P. 140-142.

8. Shatokhina D., Karpenko T., Kovalev N., Sheldeshov N., Zabolotsky V. Investigation of process of organic acid conversion from its salt in electro dialyzer with bipolar membranes // Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», Sochi, Russia. 2021. P. 272-274.

9. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Бондарев Д.А., Етеревскова С.И. Мембраны и мембранные процессы получения пищевых органических кислот и кондиционирования продуктов агропищевой индустрии // Сборник тезисов краевой отчетной конференции грантодержателей кубанского научного фонда, Сочи, Россия. 2021. С. 16-18.

10. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Бондарев Д.А., Етеревскова С.И. Мембраны и мембранные процессы получения пищевых органических кислот и кондиционирования продуктов агропищевой индустрии // Сборник тезисов краевой отчетной конференции грантодержателей кубанского научного фонда, Сочи, Россия. 2022. С. 1-10.

11. Карпенко Т.В., Ковалев Н.В., Шраменко В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Исследование процессов переноса через анионообменные мембраны, используемые при получении аминов из их солей, с помощью биполярного электролиза // МЕМБРАНЫ-2022. – XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2022. С. 549-551.

*Автор выражает глубокую благодарность д-ру. хим. наук В.И. Заблоцкому за оказанную помощь и постоянное внимание к настоящей работе.*

*Исследования образцов мембран методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии выполнены с использованием научного оборудования НОЦ ЦКП «Диагностика и свойства наноматериалов» ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».*