

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кубанский государственный университет»



На правах рукописи

**Карпенко Татьяна Валерьевна**

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

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
доцент Н.В. Шельдешов

Краснодар – 2023 г

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 Литературный обзор .....	11
1.1 Методы измерения чисел переноса ионов через мембраны.....	11
1.2 Электродиализные процессы получения аминов .....	21
1.3 Электродиализные процессы получения и разделения органических кислот .....	29
2 Объекты и методы исследования .....	44
2.1 Ионообменные мембраны .....	44
2.2 Метод исследования диффузионной проницаемости катионообменных и анионообменных гетерогенных мембран.....	48
2.3 Метод электрохимического импеданса .....	51
2.4 Циклическая вольтамперометрия.....	53
2.5 Сканирующая электронная микроскопия.....	56
2.6 Метод исследования электродиализных процессов получения аминов и органических кислот из их солей .....	57
2.6.1 Исследование характеристик процессов получения аминов .....	57
2.6.2 Исследование характеристик процессов получения органических кислот .....	61
2.7 Метод исследования конкурирующего переноса малоновой и уксусной кислот через анионообменную и двухслойную мембраны .....	63
3 Метод определения потоков и чисел переноса ионов через индивидуальные ионообменные мембраны .....	67
3.1 Теоретические основы метода.....	67
3.1.1 Применение метода к системам, содержащим амины .....	67
3.1.2 Применение метода к системам, содержащим органические кислоты .....	81
3.2 Примеры использования метода в системах, содержащих амины или органические кислоты .....	87

4	Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран и электродиализного процесса получения аминов из их солей .....	94
4.1	Диффузионная проницаемость анионообменных мембран .....	94
4.2	Электрохимические характеристики биполярной мембраны в системе, содержащей амины .....	96
4.3	Вольтамперные характеристики ионообменных мембран .....	100
4.4	Исследование получения аминов из их солей электродиализом с биполярными мембранами.....	103
5	Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран и электродиализного процесса получения органических кислот из их солей.	112
5.1	Исследование диффузионной проницаемости катионообменных мембран.....	112
5.2	Электрохимические характеристики биполярной мембраны в системе, содержащей органические кислоты.....	114
5.3	Исследование электродиализного процесса получения органических кислот из их солей .....	116
6	Исследование процессов электродиализного разделения уксусной и малоновой кислот.....	121
6.1	Вольтамперные характеристики анионообменной и двухслойной мембран.....	121
6.2	Исследование конкурирующего переноса малоновой и уксусной кислот через анионообменную и двухслойную мембраны .....	124
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	127
	Список использованных источников .....	128

## ВВЕДЕНИЕ

**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 *c*-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

У., 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 гидроксила на межфазных границах в двухслойных мембранах с антиполярными слоями представляют особый интерес для разделения органических кислот, так как приводит к изменению pH 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 противоречит 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.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Методы измерения чисел переноса ионов через мембраны

Потоки и числа переноса ионов через ионообменные мембраны являются важными характеристиками, знание которых необходимо при проектировании мембранного пакета электродиализных аппаратов [62, 75, 109, 116, 119]. В настоящее время электродиализ применяется для переработки многокомпонентных растворов [48, 92, 140, 142, 155, 156], в том числе и для получения кислот и щелочей с использованием биполярных мембран [48, 92, 117, 156]. Эффективность электродиализных процессов в первую очередь определяется электрохимическими характеристиками отдельных мембран, как биполярных, так и монополярных, входящих в мембранный пакет электродиализного аппарата. Поэтому задача определения потоков и чисел переноса ионов через отдельную ионообменную мембрану является актуальной.

Числа переноса ионов через ионообменные мембраны обычно измеряют в системах, в которых мембрана разделяет два раствора одного и того же электролита. Традиционно используются две группы методов для определения чисел переноса ионов через мембраны: методы ЭДС (электрометрические) [121] и аналитические, основанные на методе Гитторфа [99].

Наиболее простыми в экспериментальном исполнении являются электрометрические методы, в которых измеряется разность потенциалов на электродах электрохимической ячейки с мембраной, разделяющей растворы хлорида калия с разными концентрациями, и рассчитываются электрометрические числа переноса ионов через исследуемую мембрану [101]. Эти числа переноса широко используются для характеристики мембран в отсутствие протекания через них электрического тока и поэтому не применимы для прогнозирования характеристик электродиализных процессов. Метод ЭДС в классическом варианте не пригоден для систем,

содержащих несколько электролитов, так как в измеряемой разности потенциалов на мембране не удаётся выделить вклад от каждого электролита [18].

Дальнейшим развитием метода определения электрометрических чисел переноса ионов является метод, предложенный в [122]. ЭДС электрохимической ячейки, в которой по разные стороны пакета катионообменных мембран одного типа содержатся электролиты с общим анионом (растворы HCl и KCl или растворы HCl и NaCl), позволяет рассчитать числа переноса всех трех ионов через мембрану. Количество мембран в пакете было выбрано достаточно большим, чтобы снизить эффекты концентрационной поляризации и диффузионных процессов. В качестве измерительных использовались платиновые электроды, погруженные в растворы по обе стороны мембраны. Для стабилизации потенциала электродов в растворы с фиксированной скоростью подавался газообразный водород (рисунок 1).

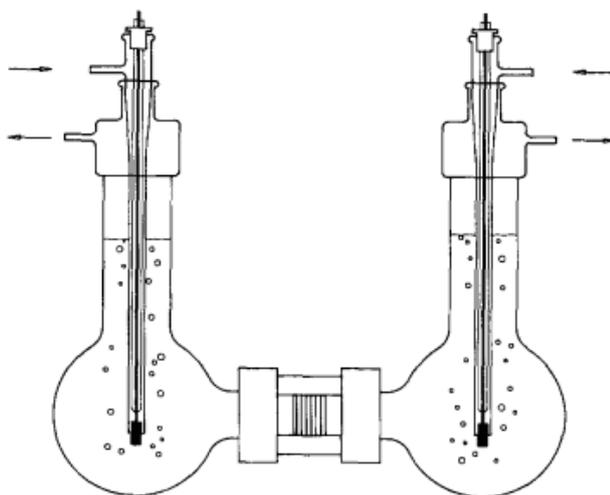


Рисунок 1 – Схема ячейки для измерения чисел переноса методом ЭДС [122]

Метод характеризуется хорошей воспроизводимостью и точностью, при этом время эксперимента значительно меньше, чем при использовании методов Гитторфа [94]. Однако данный метод ЭДС применим только для разбавленных растворов, а сама исследуемая система «мембрана-раствор»

находится в квазиравновесном состоянии. Измеренные с помощью данного метода числа переноса не могут быть применены к мембранам, входящих в пакет электродиализного аппарата, через который протекает электрический ток.

Общей особенностью разных вариантов аналитического метода Гитторфа является измерение изменений концентраций ионов в прилегающих к исследуемой мембране растворах под действием электрического тока или компенсация этих изменений. Гитторфовские числа переноса, измеряемые в отсутствии градиентов концентраций в мембране каждого из ионов (противоиона и ко-иона) [4, 19], называются электромиграционными. Данное условие экспериментально выполнимо, если в растворах по обе стороны мембраны находится раствор одного и того же электролита. Если в растворах находятся два и более электролитов, то создать условия, при которых градиенты концентрации по каждому иону отсутствуют, становится невозможным. В этом случае перенос осуществляется не только электромиграцией, но и по другим механизмам (диффузия, конвекция), и числа переноса называются эффективными [4, 19].

Основной проблемой при использовании метода Гитторфа является исключение влияния процессов, протекающих на соседних с исследуемой мембранах. Такие процессы изменяют состав исходных растворов, контактирующих с исследуемой мембраной, а также приводят к потерям определяемых ионов, по изменению концентраций которых проводится расчет чисел переноса ионов через мембрану. Поэтому в схеме измерительной ячейки целесообразно использовать или мембраны, или перегородки с известным числом переноса интересующего иона.

Одним из факторов, влияющих на селективность ионообменной мембраны, является концентрация раствора или растворов, с которыми она контактирует. Мембрана, которая обладает хорошей селективностью в одном диапазоне концентраций, становится менее селективной при более высоких концентрациях, на что указывает снижение чисел переноса противоионов [98].

При измерении числа переноса через ионообменные мембраны методом Гитторфа и ЭДС существует два противоположных подхода к условиям эксперимента: увеличение разности концентрации растворов, находящихся по обе стороны мембраны для повышения точности измерения или снижение разности концентрации этих растворов около мембраны с целью достижения точного отнесения измеренных чисел переноса к определенной концентрации раствора [20].

В зависимости от приложенной плотности тока эффективные числа переноса могут принимать как положительные, так и отрицательные значения, так как в суммарный поток кроме электромиграционного вносит вклад диффузионный перенос ионов. Так в [59] было предложено уравнение зависимости потоков катионов (ионов водорода) через анионообменную и анионов (ионов гидроксила) через катионообменную мембраны от плотности тока с учетом диффузионного переноса кислоты и щелочи:

$$J_i = J_{\text{диф},i} + J_{\text{мигр},i} = P_i \Delta c_i + i S t_i^M / F \quad (1)$$

где  $J_i$  – суммарный поток  $i$  ионов, моль/с;  $J_{\text{диф},i}$  – диффузионная составляющая суммарного потока, моль/с;  $J_{\text{мигр},i}$  – миграционная составляющая суммарного потока, моль/с;  $P_i$  – коэффициент диффузионной проницаемости кислоты или щелочи через мембрану, л/с;  $\Delta c_i$  – разность концентраций кислоты или щелочи в растворах по обе стороны мембраны, моль/л;  $t_i^M$  – электромиграционное число переноса  $i$  ионов;  $i$  – плотность электрического тока, А/дм<sup>2</sup>;  $S$  – рабочая площадь мембраны, дм<sup>2</sup>;  $F$  – постоянная Фарадея, 96485 (А с)/моль.

Из уравнения (1) следует уравнение (2) для эффективных чисел переноса ионов :

$$T_i = t_i^M + \frac{P_i \Delta c_i F}{i S} \quad (2)$$

где  $T_i$  – эффективное число переноса  $i$  ионов через мембрану.

Уравнение (2) для эффективных чисел переноса коионов водорода и гидроксидов через монополярные мембраны аналогично предложенному в [13, уравнение (2)] для чисел переноса коионов (натрия и хлора) через биполярную мембрану.

В зависимости от направления диффузионного потока вклад его в суммарный поток будет либо снижать, либо увеличивать эффективные числа переноса ионов через мембрану при уменьшении плотности тока. Например, в случае биполярной мембраны при низких плотностях тока существенный вклад в числа переноса вносят диффузия кислоты через катионообменный слой и щелочи через анионообменный слой [13] (рисунок 2).

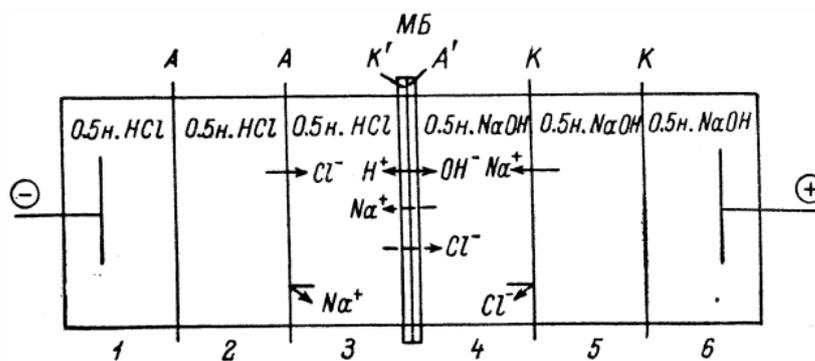


Рисунок 2 – Схема электродиализной ячейки для измерения чисел переноса через биполярную мембрану [13]

Для измерения эффективных чисел переноса используют метод Гитторфа в различных технических исполнениях. Известен метод с использованием «насыпных» мембран, представляющих собой слой ионита, в которых перенос тока осуществляется практически только противоионами [30], позволяет исключить диссоциацию воды на мембранах, расположенных по обе стороны от исследуемой. Однако, продолжительность работы такой системы ограничивается обменной емкостью засыпанных ионитов.

Другой вариацией измерения эффективных чисел переноса является метод, основанный на измерении массы образующегося осадка на поверхности исследуемой мембраны (рисунок 3) [4].

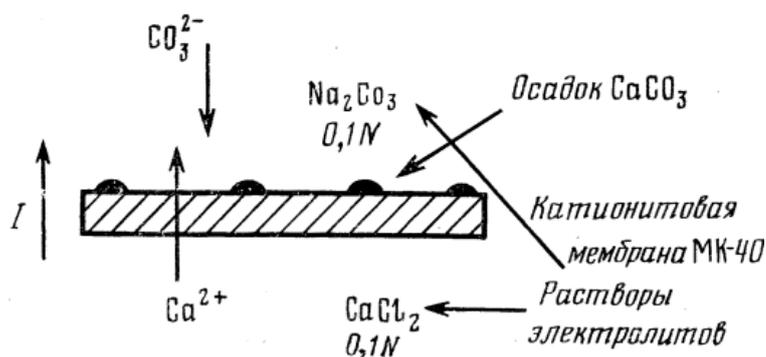


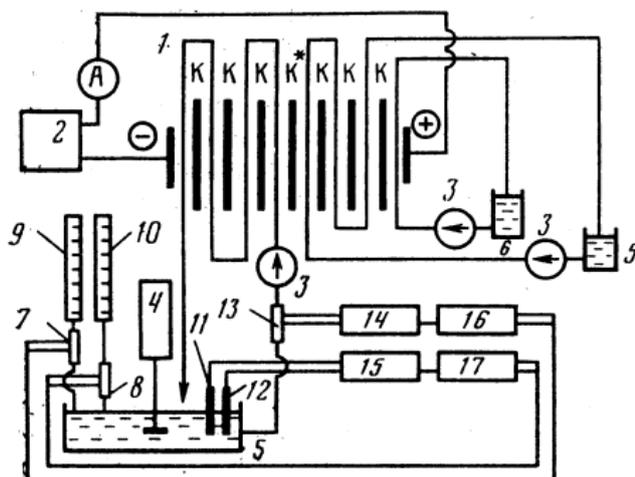
Рисунок 3 – Процесс образования на поверхности катионообменной мембраны осадка карбоната кальция [4]

При этом исходную концентрацию вещества осадителя подбирают так, чтобы осадок начинал образовываться на поверхности мембраны с момента включения тока. Применение этого метода возможно только в системах с осадкообразованием со стороны камеры концентрирования. Образовавшийся осадок препятствует дальнейшему переносу ионов, при этом могут существенно изменяться и электрохимические свойства исследуемой мембраны. В данной работе также предлагается новый метод определения чисел переноса по переходному времени, рассчитываемому из хронопотенциограмм. Такие методы применимы только для систем, содержащих в растворе один электролит.

Изоляцию исследуемой мембраны с прилегающими к ней растворами от продуктов электродных реакций обеспечивают дополнительные барьерные камеры [25]. С помощью этого метода авторы определили числа переноса ионов водорода и гидроксила через катионообменную мембрану МК-40 и анионообменную мембрану МА-40.

Для точного измерения чисел переноса используются метод с применением рН-стата и устройства для автоматического поддержания концентрации раствора (*c*-стата) [20] и метод гидродинамической изоляции исследуемой мембраны [18], которые наиболее полно обеспечивают исключение влияния соседних мембран на исследуемую.

Особенностью метода с применением рН- и *c*-стата [20] является автоматическое поддержание состава раствора, прилегающего к исследуемой мембране. Прежде чем этот раствор вновь попадет в измерительную секцию ячейки, он корректируется сначала по рН, а далее по электропроводности с помощью рН- и *c*-стата дозированием соляной кислоты и дистиллированной воды. Числа переноса рассчитываются по значениям количества добавленных реагентов. В качестве прилегающих растворов в данной системе можно использовать растворы солей, а также смеси соль-кислота или соль-щелочь, а в качестве исследуемых мембран – катионообменную, анионообменную или биполярную (рисунок 4).



1 - измерительная ячейка; 2 - гальваностат, 8 - перистальтический насос, 4 - механическая мешалка, 5 - раствор хлорида натрия; 6 - раствор гидроксида натрия; 7, 8 - магнитные клапаны; 9, 10 - бюретки, 11 - стеклянный электрод для измерения рН, 12 - стандартный хлорсеребряный электрод, 13 - кондуктометрическая ячейка, 14 - преобразователь «электропроводность-напряжение», 15 - рН-метр; 16, 17 - блоки управления магнитными клапанами, К - катионообменная мембрана; К\* - исследуемая мембрана.

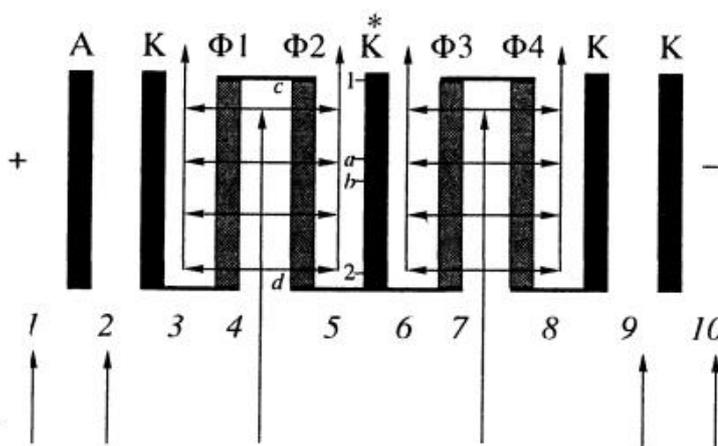
Рисунок 4 – Схема установки для измерения эффективных чисел переноса ионов через ионообменные мембраны с применением рН- и *c*-стата [20]

Однако, данный метод не позволяет исследовать многокомпонентные системы, которые содержат ионы и молекулы, например, слабых кислот или оснований, так как достаточно точное определение концентраций многих

ионов и молекул в растворах невозможно или из-за отсутствия таких датчиков, или из-за их недостаточно высокой точности, а также возможных реакции с участием этих веществ на электродах.

Аналогичный метод был использован для определения чисел переноса ионов через катионо- и анионообменные мембраны, образующие камеры электродиализного аппарата [17]. Этот метод применим для измерения чисел переноса ионов через мембраны только в разбавленных растворах с концентрацией соли меньше 0,02 М, так как при этом можно пренебречь переносом ко-ионов через соседние с исследуемой мембраны.

В методе гидродинамической изоляции [18] используется ячейка с фильтрационными (пористыми) мембранами для определения эффективных чисел переноса ионов. Исследуемая мембрана (катионообменная или анионообменная) находится между фильтрационными мембранами, через которые подается однокомпонентный или многокомпонентный раствор в измерительные и буферные камеры двумя потоками (рисунок 5).



К – вспомогательные катионообменные мембраны, К\* – исследуемая катионообменная мембрана, Ф1-Ф4 – фильтрационные мембраны, 1, 10 – электродные камеры; 2, 9 – буферные камеры; 3-8 – камеры, содержащие рабочие растворы;  $ab$  – “рабочая” поверхность мембраны;  $cd$  – фильтрующая поверхность.

Рисунок 5 – Схема ячейки для измерения чисел переноса через мембрану в методе гидродинамической изоляции [18]

Перенос компонентов из измерительной камеры в буферные и электродные камеры не будет происходить, когда гидродинамический поток раствора из камеры 7 в камеру 6 через фильтрационную мембрану ФЗ уравнивает электромиграционный и диффузионный поток определяемого иона, переносимого из камеры 5 в камеру 6 через исследуемую мембрану  $K^*$  под действием электрического тока и разницы концентрации в противоположном направлении. В камере 5 состав раствора поддерживается постоянным за счет фильтрации в нее раствора из камеры 4. Таким образом, обеспечивается гидродинамическая изоляция исследуемой мембраны с прилегающими к ней растворами от остальных камер электрохимической ячейки.

Данный метод позволяет исследовать числа переноса через катионообменные, анионообменные, биполярные или модифицированные мембраны в системах с одним и более электролитами, а также в случае несимметричных систем, когда по обе стороны исследуемой мембраны находятся разные растворы.

Однако, в методе гидродинамической изоляции исследуемой мембраны в его известном варианте [18] невозможно создавать высокие и постоянные по длине камеры скорости растворов, прилегающих к исследуемой мембране, которые задаются в реальных электродиализных аппаратах. Увеличение скорости растворов приводит к уменьшению точности определения разности концентраций определяемых компонентов и увеличению погрешности определения потоков и эффективных чисел переноса ионов через мембрану. С помощью этого метода невозможно определить ионы, находящиеся в растворе, подаваемом в камеру 7 и фильтрующегося в камеру 6.

Метод Гитторфа был использован для исследования конкурирующего переноса ионов натрия и калия из раствора их хлоридных солей через пакет катионообменных мембран одного типа (рисунок 6) в [94]. Большое количество мембран позволило считать диффузионные потоки ионов пренебрежимо малыми и использовать при расчете чисел переноса только

электромиграционный поток ионов через пакет мембран. Однако сложность этого метода связана с использованием большого количества мембран в пакете, половина из которых должна находиться в форме катионов, числа переноса которых определяют, а другая половина в водородной форме, а также большим временем эксперимента (15-25 часов) и трудоемким анализом состава мембран.

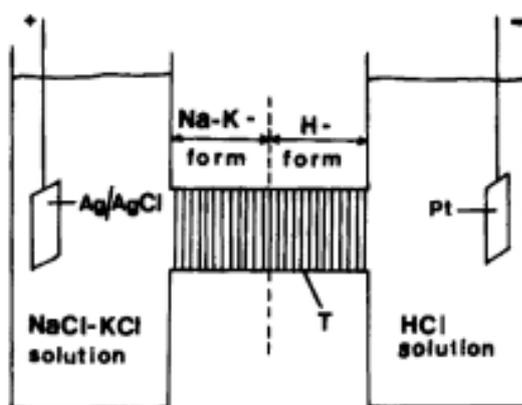


Рисунок 6 – Схема ячейки для измерения чисел переноса с плотноупакованными мембранами [94]

Числа переноса ионов в пористых мембранах и плотность электрического заряда на стенках пор позволяет измерить метод с использованием теоретического моделирования, основанного на уравнениях Нернста-Планка (рисунок 7) [95].

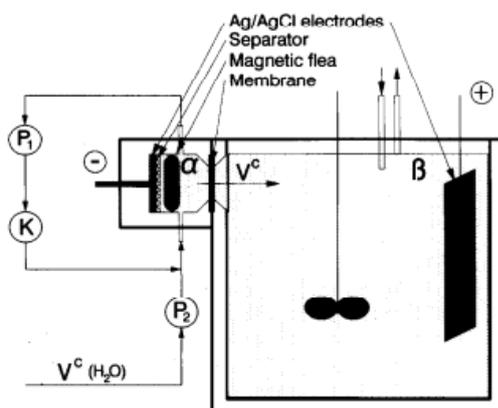


Рисунок 7 – Схема ячейки для измерения чисел переноса через пористую заряженную мембрану [95]

В данном методе при одинаковой концентрации раствора по обе стороны мембраны и достижении состояния, в котором конвективный поток раствора уравнивается противоположным электромиграционным потоком. К преимуществам данного метода можно отнести возможность определения плотности поверхностного заряда пор мембраны и чисел переноса ионов через неё в одном эксперименте. Метод можно применять как к очень разбавленным, так и к умеренно концентрированным растворам, контроль постоянства концентрации которых проводят с помощью кондуктометрии. К недостаткам метода относится его применимость только для пористых мембран, способных создавать необходимые гидродинамические условия, а также медленный и трудоемкий процесс измерений.

Среди известных методов измерения эффективных чисел переноса ионов через мембраны наибольший практический интерес представляют собой различные модификации методов Гитторфа, так как условия проведения измерений в этих методах близки к условиям, в которых находятся мембраны в реальных электродиализных процессах. Однако методы определения эффективных чисел переноса через ионообменные мембраны в системах, предназначенных для получения органических кислот и аминов из их солей в условиях, типичных для промышленных электродиализных аппаратов, отсутствуют.

## **1.2 Электродиализные процессы получения аминов**

Аминами являются производные аммиака, у которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные остатки [7]. За счёт неподелённой пары электронов на атоме азота они проявляют свойства оснований и подобно аммиаку образуют соли [21]. Амины применяются в качестве сырья в различных отраслях химической промышленности, в

частности в фармацевтической при получении большого количества лекарственных препаратов [43, 55], агрохимической для получения удобрений [3, 31], поверхностно-активных веществ, красителей и полимеров [123], магнитных покрытий специального назначения [16], как антимикробный реагент для ингибирования сероводородной микробиологической коррозии в нефтяной добыче [36], в качестве органических флокулянтов при очистке сточных вод [6, 9]. Диамины применяются в качестве сырья при производстве полиамидных волокон (найлон) и пластмасс [10]. Полиамины широко используемыми в текстильной промышленности и при производстве каучука [72].

К недостаткам методов получения аминов можно отнести необходимость использования токсичных реагентов, например, спиртов [35], органических растворителей, сероуглерода [46]; агрессивные среды (фтористый водород); множество промежуточных стадий [42], низкий выход продукта с большим содержанием примесей [44] и побочных продуктов. При получении удобрений возникает необходимость регенерации аминов из их хлоридных солей для возврата в технологический цикл [3, 14, 31]. На стадии регенерации аминов при подщелачивании их солей используется большое количество гидроксида кальция, при этом в качестве побочного продукта образуется хлорид кальция.

Перспективными и экологичными методами получения аминов являются электрохимические методы. Регенерация аминов (гексаметилендиамин, гексаметиленимин) из маточного раствора после карбонизации хлорида щелочного металла в растворе может проводиться электрохимическим методом при применении электролизёра с катионообменной мембраной. В этом случае образующиеся на катоде ионы гидроксила реагируют с протонированной формой амина, в результате чего образуется амин, который возвращается в карбонизатор [39]. В данной технологии дополнительные химические реагенты кроме хлорида щелочного

металла не используются, а побочными продуктами являются газообразные водород и хлор, образующиеся на электродах.

Другим примером использования электролизера является получение концентрированной смеси этилендиамина и аммиака из сточной воды производств аминов в электролизере с катионообменной и анионообменной мембраной (рисунок 8) [45]. В среднюю камеру со стороны анодной камеры через катионообменную мембрану мигрируют ионы этилендиамина и аммиака, а со стороны катодной камеры через анионообменную мембрану ионы гидроксила.

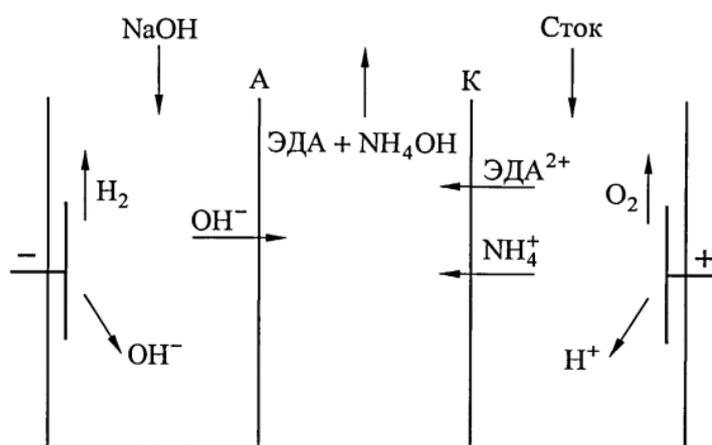
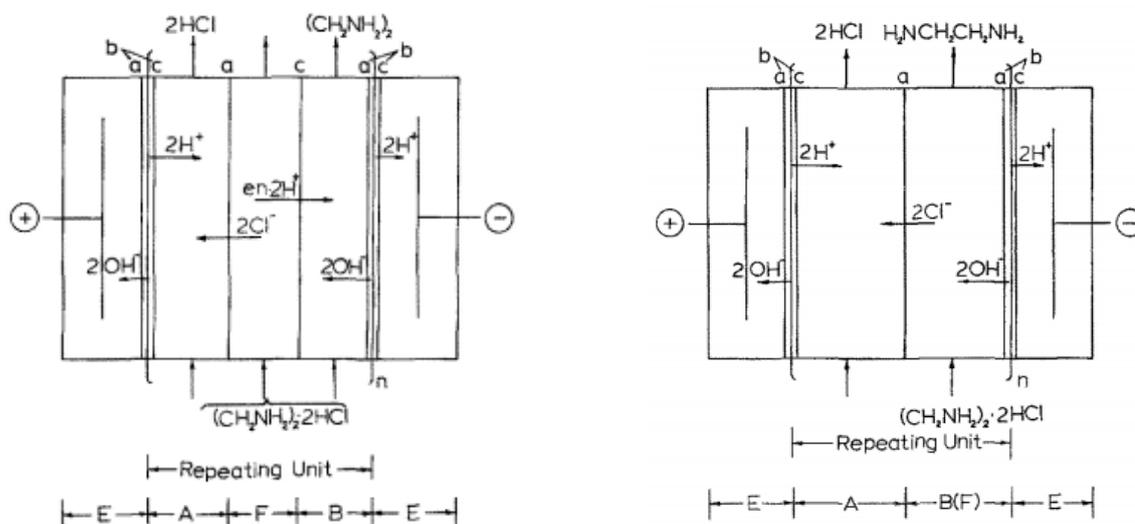


Рисунок 8 – Схема трехкамерного электролизера с ионообменными мембранами для получения этилендиамина и аммиака [45]

С появлением биполярных ионообменных мембран [8, 11, 49, 80, 88, 117, 138], в которых диссоциация молекул воды, в отличие от электрохимических систем, не сопровождается выделением газообразных продуктов, появилась возможность проводить регенерацию аминов и неорганических кислот из их солей [48, 56, 92, 142]. Преимуществами данных процессов является: низкое энергопотребление, простота конструкции, извлечение полезного побочного продукта, выделение свободного амина в виде раствора, незагрязненного солью, отсутствие необходимости применения дополнительных химических реагентов [72]. В таких электродиализных аппаратах на одну пару электродов

приходится на порядки больше элементарных ячеек, чем при использовании электролизёров, вследствие чего расход дорогостоящих анодных материалов резко снижается.

Было исследовано получение в электродиализных аппаратах с биполярными мембранами пиридина и триэтанолamina из их солей [5], этилендиамина из дигидрохлорида этилендиамина [72] (рисунок 9), этиленовых аминов [12].



A - кислота; B - основание; E - электролит; F - сырьё; a - анионообменная мембрана; b - биполярная мембрана; c - катионообменная мембрана  
 Рисунок 9 – Схемы трехкамерной и двухкамерной ячеек для превращения дигидрохлорида этилендиамина в этилендиамин [72]

Важным применением электродиализа с биполярными мембранами [92, 140], является извлечение диметилипропиламина, удаляемого из потока воздуха сернокислотным газоочистителем. Загрязнение воздуха происходит при производстве из смеси песка и эпоксидной смолы алюминиевых литейных форм. В этом процессе диметилипропиламин используется в качестве отвердителя для отверждения смолы. После чего пары амина с потоком воздуха поступают в кислотный газоочиститель, где амин реагирует с серной кислотой с образованием сульфата амина.

Полную рециркуляцию амина, серной кислоты и воды без образования соли можно достичь путем комбинации биполярного электролиза и дистилляции (рисунок 10).

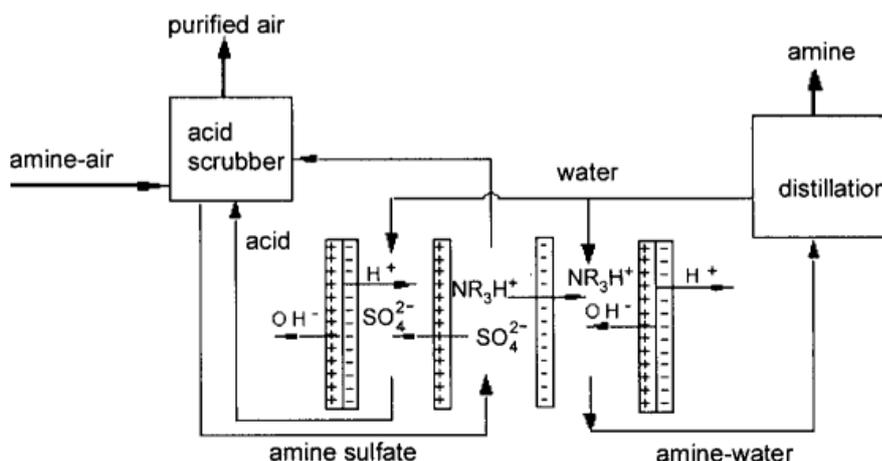


Рисунок 10 – Схема извлечения диметилипропиламина из потока воздуха с помощью комбинации кислотного поглощения в газоочистителе, электролиза с биполярными мембранами и дистилляции [140]

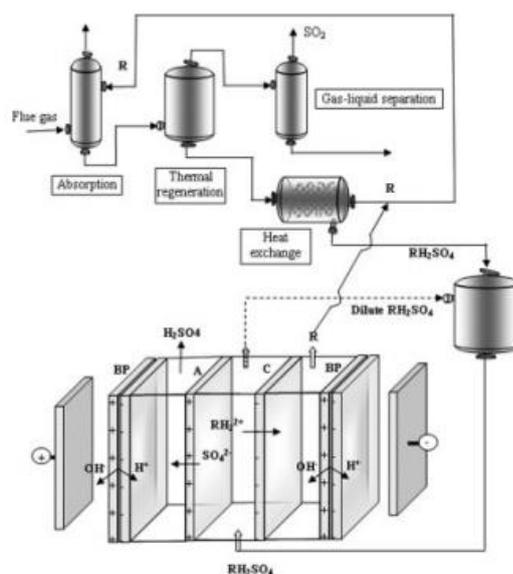
Поток отработанного воздуха, содержащий амин, подается в кислотный газоочиститель, где свободный амин превращается в сульфат амина. Сточные воды кислотного газоочистителя, содержащие около 10% сульфата амина в смеси с серной кислотой, далее подаются в электролизный аппарат с биполярными мембранами. Здесь сульфат амина превращается в серную кислоту, которая возвращается в газоочиститель, и амин. Водный раствор амина далее проходит стадию дистилляции для извлечения чистого амина, а вода возвращается в электролизную установку. Таким образом, данная технология позволяет полностью извлекать амин из потока отработанного воздуха путем сочетания кислотного газоочистителя, биполярного электролиза и процесса дистилляции.

В последнее время всё большее применение находят ферментативные процессы получения органических веществ [131], поскольку это позволяет производить химические вещества из возобновляемых источников. Основной

проблемой ферментативного производства является многостадийная и дорогостоящая последующая обработка ферментативной смеси. В процессе ферментации органические вещества образуются в солевой форме в нейтральной среде для обеспечения максимальной продуктивности микроорганизмов. После ферментации добавляют сильное основание для превращения органической соли в органическое основание. Соответственно на этой стадии в качестве побочного продукта образуется соль. Использование биполярного электродиализа позволяет исключить добавление сильного основания и образование солевых стоков и получить чистый органический продукт и кислоту. В работе [73] был предложен процесс получения этаноламина из его соли, получаемой в процессе ферментации с помощью генномодифицированных организмов, и обработке её в электродиализаторе с биполярной мембраной и протон блокирующей анионообменной мембраной.

Выбросы из промышленных источников, содержащие технологические, дымовые газы, такие как  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и др. являются серьезной экологической проблемой в мире [156]. Улавливание газов с помощью аминов и их производных (алканол-амины, пиперазины) является наиболее распространенной технологией очистки газов [105]. Однако, одним из основных недостатков этой технологии является деградация аминов и их производных из-за высокой температуры регенерации ( $100-130^\circ\text{C}$  и присутствия кислорода (при очистке дымовых газов). Кроме того, алканол-аммоний-катион взаимодействует с анионами органических (продукты деструкции аминов) кислот и ангидридами неорганических кислот ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  присутствующих в исходном газе и примесях в воде) с образованием термостабильных солей (ТСС) [146]. Эти соли не разлагаются в термических условиях регенерации растворителя [145]. Накопление ТСС в абсорбционной системе приводит к таким эксплуатационным проблемам, как снижение емкости абсорбента, изменение его физико-химических свойств, увеличение коррозионной активности и, как следствие, загрязнению и коррозии оборудования [65]. Традиционный процесс удаления термостабильной соли из

растворов аминов ионным обменом имеет ограниченную эффективность и требует большого избытка щелочи для регенерации ионообменников. Термостабильные соли можно удалить из раствора амина с помощью классического электродиализа [82]. В данной работе изучена эффективность электродиализной очистки раствора моноэтаноламина (МЭА) от термостабильных солей с разным содержанием диоксида углерода. Снижение содержания диоксида углерода с 0,2 до 0 моль ( $\text{CO}_2$ ) /моль (МЭА) приводило к существенному снижению обоих параметров - потерь МЭА и удельного расхода энергии по отношению к извлекаемым термостабильным солям. Биполярный электродиализ позволяет эффективно регенерировать с повторным использованием алканоламины (моноэтаноламин; этаноламин, диэтаноламин; N,N-диметилэтанолмин) [86, 157]. Такие амины чаще всего используются для улавливания диоксида серы. На рисунке 11 изображена схема, включающая десульфурацию и рециркуляцию десульфурующих агентов, где блок термической регенерации используется для преобразования сульфата амина, который попадает в блок биполярного электродиализа для преобразования термостабильной соли амина в амин и серную кислоту.



R – амин;  $\text{RH}_2\text{SO}_4$  – сульфат амина

Рисунок 11 – Регенерация термостойких десульфураторов с использованием биполярного электродиализа [157]

Таким образом, использование биполярного электродиализа в процессе десульфурации предотвращает потери амина и делает технологию более эффективной.

Органические амины на основе пиперазина могут эффективно удалять  $\text{SO}_2$  из природного газа [81]. В работе [160] описан процесс электродиализа с биполярными мембранами (рисунок 12) для удаления более 90 % термостойких солей из раствора аминов на основе пиперазина, при этом потери самого амина не превышают 1,4%.

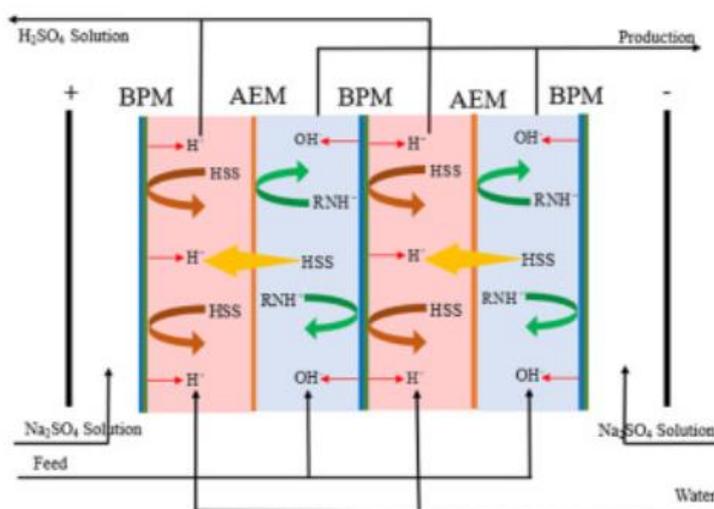


Рисунок 12 – Схема электродиализной установки с биполярными мембранами. Молекулярная структура  $\text{RNH}^+$  представляет собой 1,4-Бис(2-гидроксиэтил)пиперазин и N-(2-гидроксиэтил)пиперазин [160]

Несмотря на наличие работ, посвящённых получению аминов из их солей электродиализом с биполярными мембранами, отсутствуют работы, в которых исследуются изменения физико-химических свойств ионообменных мембран вследствие контакта с растворами, содержащими амины в электродиализном аппарате.

### **1.3 Электродиализные процессы получения и разделения органических кислот**

В настоящее время органические кислоты находят широкое применение в различных областях химической промышленности. Органические кислоты, имеющие не слишком большие значения констант диссоциации, относятся к слабым кислотам, что делает их подходящими компонентами для пищевой промышленности, например, в качестве консервантов и исходных веществ при синтезе ароматизаторов. Карбоновые кислоты также могут использоваться в качестве потенциальных строительных биоблоков для производства полимеров (производство биоразлагаемых пластмасс) [63, 91], для получения каучука, пластмассы, волокон [68], в текстильной, фармацевтической промышленности [90].

Кислоты, используемые для технических нужд, производятся химическим путем на основе нефтехимического сырья и продуктов сухой перегонки древесины [41]. Янтарную кислоту обычно получают из нефти каталитическим гидрированием малеинового ангидрида до янтарного ангидрида с последующей гидратацией или прямым каталитическим гидрированием малеиновой кислоты [100]. Известен способ получения малоновой кислоты, основанный на окислении яблочной кислоты перекисью водорода в водной среде при температуре (70-75)°С или в присутствии аммиака при температуре 20°С [41]. Гидролиз метилформиата является одним из основных способов получения муравьиной кислоты с последующей многостадийной перегонкой для её отделения и концентрирования [108].

В тех случаях, когда кислоты имеют пищевое или медицинское назначение, используется биотехнологический синтез с использованием культивированных микроорганизмов [38, 51, 52]. После антибиотиков и аминокислот, органические кислоты являются третьей по величине категорией химических соединений, производимых ферментацией микроорганизмами [91]. Данный способ получения органических кислот является более

предпочтительным с точки зрения экологичности процесса и безопасности для здоровья человека. Например, с 2014 г около 70 процентов янтарной кислоты производится микробным биосинтезом [15], лимонная кислота в настоящее время также производится в значительных объемах путем ферментации [71].

Сам процесс ферментации происходит при нейтральном pH, с образованием соли кислоты. Раствор щелочи добавляют для поддержания pH в процессе ферментации. Так как после процесса ферментации образуется многокомпонентная смесь, на следующей технологической стадии необходимо выделение отдельной кислоты или её соли из ферментационной смеси и дальнейшая ее доочистка. Выделение кислот из ферментационной смеси является одним из наиболее важных этапов, влияющих на их получение, затраты на эти этапы составляют 30-40 % от общей стоимости технологии получения [104].

В литературе описаны методы выделения кислот из их солей: осаждение и подкисление [100], перекристаллизация [15], фильтрация, ионный обмен [118, 151], экстракция [100, 107], перегонка, хроматография [104], адсорбция [85]. Помимо того, что вышеперечисленные процессы длительны, они не всегда соответствуют требованиям современной «зеленой химии», требуют больших затрат энергии и дают довольно низкие показатели извлечения кислот. Осаждение кислот в виде кальциевых солей и последующее подкисление серной кислотой приводит большому расходу реагентов и образованию гипса в виде отходов, который нельзя использовать в других целях из-за примесей. Процессы кристаллизации и перекристаллизации связаны с высокими энергозатратами, с низким выходом продуктов и образованием стоков.

Органические растворители, используемые в процессах выделения органических кислот из водных растворов, часто обладают недостаточным коэффициентом разделения с водой, из-за этого их необходимо удалять из стоков для предотвращения попадания в окружающую среду. Прямая перегонка требует больших энергозатрат и может вызывать изменение

конечного продукта, например, процесс полимеризации молочной кислоты [91]. Адсорбция имеет свои недостатки, такие как короткий срок службы адсорбентов, низкую производительность и необходимость дополнительной фильтрации обрабатываемых растворов. Для регенерации ионообменных смол требуется избыточное количество реагентов и образуется большое количество солевых стоков. Таким образом для выделения из ферментационной смеси и последующей очистки органических кислот необходимы новые более экономичные и экологичные методы.

К таким методам можно отнести мембранные процессы разделения. Они имеют следующие преимущества: экономичность и экологичность, повышение эффективности разделения, высокий выход продукта; легкая интеграция в технологическую цепочку [151].

Мембранные процессы (рисунок 13), где движущей силой является давление (микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос), обычно используются в комплексе с мембранными процессами, где движущей силой является сила тока (электродиализ).

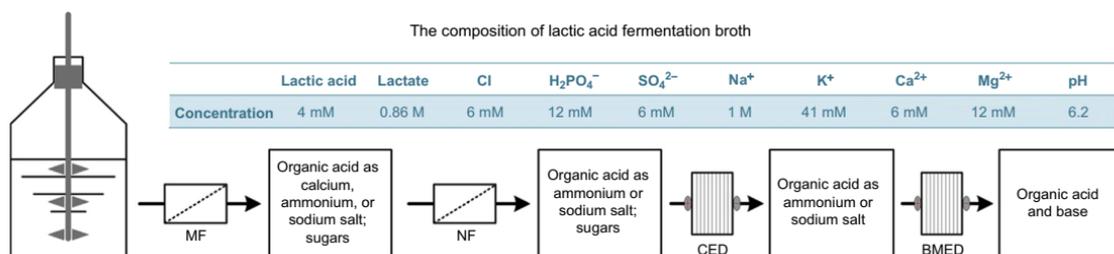
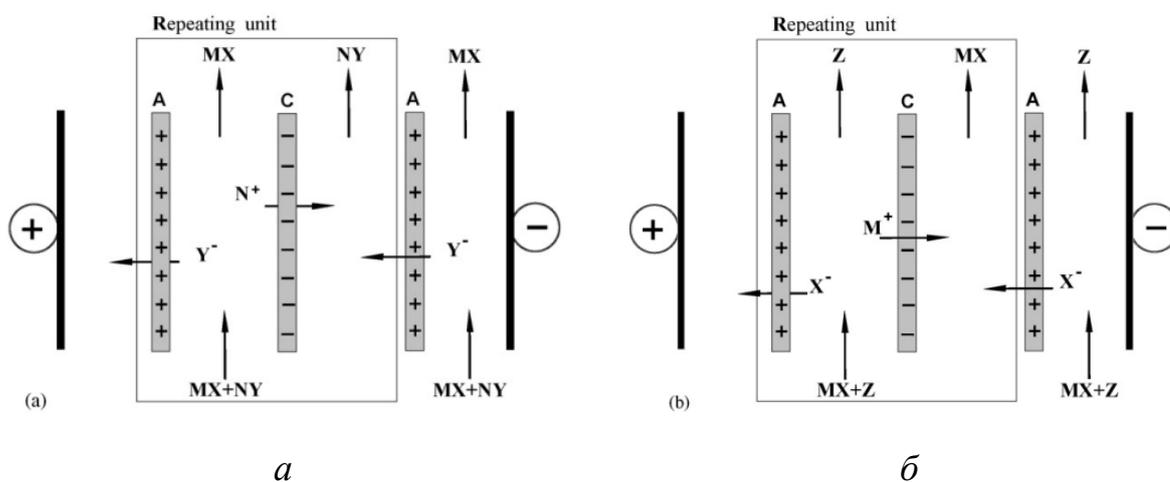


Рисунок 13 – Мембранные процессы с комбинацией микрофильтрации, нанофильтрации, обычного электродиализа и электродиализа с биполярными мембранами для извлечения молочной кислоты из раствора ферментационной смеси [90]

Микрофильтрация и ультрафильтрация позволяют удалять основные примеси (бактериальные клетки, пигменты, ионы металлов и другие остатки с высокой молекулярной массой), которые могут быть причинами загрязнения ионообменных мембран, используемых в электродиализаторе. В частности, необходимо удалять ионы многовалентных металлов, таких как Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, так

как эти ионы при повышении рН осаждаются в виде гидроксидов на поверхности мембран и сокращают сроки их эксплуатации. Для этого могут быть использованы хелатные смолы [83, 85], или селективный электродиализ.

В ферментационной смеси органическая кислота существует как в диссоциированной, так и в недиссоциированной форме. Известно несколько вариантов использования процесса электродиализа для получения органических кислот [85]. Традиционно электродиализ используется для деминерализации или концентрирования органических кислот или органических солей (рисунок 14). В случае деминерализации исходный раствор подкисляют, чтобы большая часть органических анионов могла существовать в форме молекул кислоты и оставаться в исходном сырье, а основная часть неорганических анионов могла переноситься в соседнюю камеру через ионообменные мембраны.



MX: органическая кислота или соль; NY: неорганическая соль;  
Z: нейтральные молекулы.

Рисунок 14 – Схема электродиализной установки, применяемой для (а) деминерализации и (б) концентрирования органических кислот или органических солей [85]

Другим примером электродиализа является замещение ионов одного знака с использованием трехкамерной элементарной ячейки (рисунок 15) с двумя повторяющимися катионообменными (анионообменными) мембранами и одной анионообменной мембраны (катионообменной). Например, ионы

водорода мигрируют через катионообменную мембрану из камеры с серной кислотой и замещает катион органической соли, образуя кислоту. Эффективность такой элементарной ячейки повышается, если вторая катионообменная мембрана более селективна к данному катиону ( $M^+$ ).

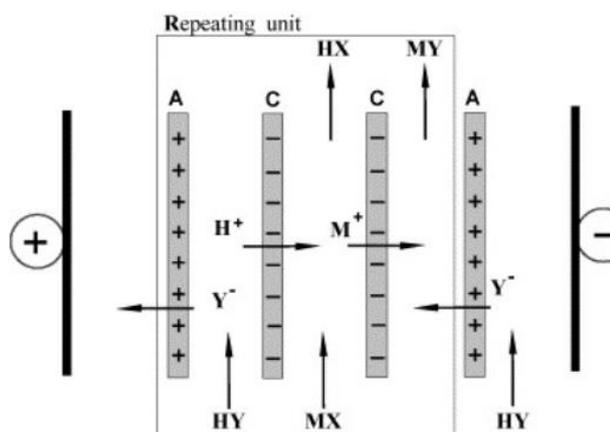


Рисунок 15 – Схема электродиализной установки с ионным замещением для получения органических солей [85]

Следующим подходом при получении кислот с помощью электродиализа является использование четырехкамерной ячейки (рисунок 16), состоящей из четырех последовательно расположенных монополярных мембран (двух анионообменных и двух катионообменных). Данная конфигурация предназначена для получения нескольких продуктов из многокомпонентной смеси.

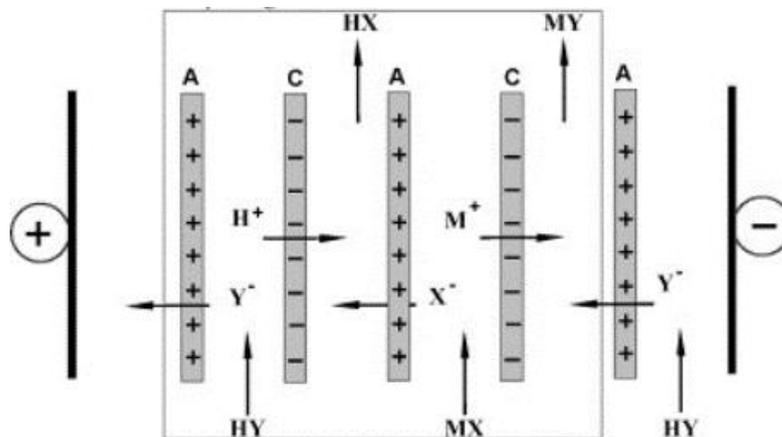


Рисунок 16 – Схема четырехкамерной электродиализной установки [85]

Органические кислоты можно также получать с помощью электродных реакций в электродиализных установках, состоящих из одной мембраны и двух электродов (рисунок 17). Ионы водорода и гидроксила выделяются на электродах и, взаимодействуя с органическими анионами, образуют органические кислоты (масляная, валериановая, адипиновая, капроновая и щавелевая кислоты) [85, 152].

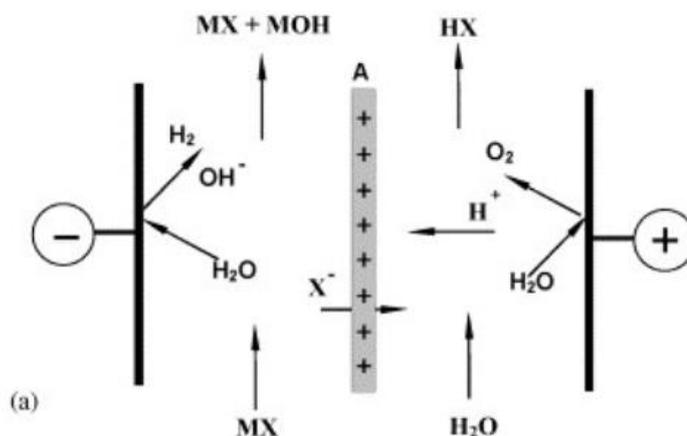


Рисунок 17 – Схема электродиализной установки для получения органических кислот из их солей с помощью электродных реакций [85]

Наиболее перспективным среди электродиализных методов получения органических кислот является электродиализ с использованием биполярных мембран [90, 151], так как использование такой схемы позволяет исключить использование растворов неорганических кислот, образование солевых стоков и электродные реакции, приводящие к увеличению потребления энергии и стоимости процесса. Обычно при использовании биполярных мембран для получения органических кислот применяют три типа элементарных ячеек (рисунок 18).

Трехкамерная ячейка (рисунок 18a) содержит камеру с раствором органической соли и камеры, заполненные разбавленными растворами щелочи и органической кислоты для снижения электрического сопротивления мембранного пакета электродиализного аппарата. Под действием разности

потенциалов ионы натрия мигрируют через катионообменную мембрану и образуют с анионами гидроксила, поступающими из биполярной мембраны, гидроксид натрия. Органические анионы переносятся через анионообменную мембрану в кислотную камеру и образуют с ионами водорода, поступающими из биполярной мембраны, органическую кислоту. В электродиализаторах с трёхкамерной элементарной ячейкой получали уксусную кислоту и гидроксид натрия с концентрациями 1 моль-экв/л и 1,5 моль-экв/л из 0,5 моль-экв/л или 1,0 моль-экв/л растворов ацетата натрия с высоким выходом по току [144]. Однако при концентрациях получаемых продуктов выше 1,0 моль-экв/л заметно снижаются их выходы по току и чистота из-за ухудшения электрохимических характеристик используемых мембран.

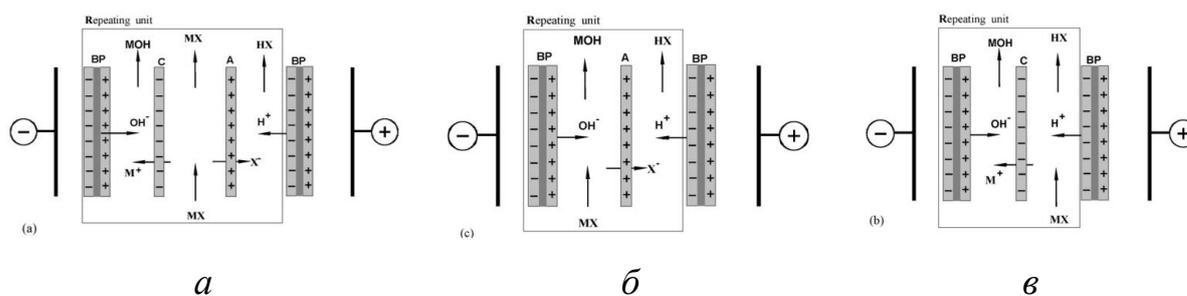


Рисунок 18 – Схемы электродиализных установок с биполярными мембранами (б и в) для получения органических кислот в трехкамерной (а) и двухкамерных элементарных ячейках [85]

В двухкамерной элементарной ячейке с биполярной и анионообменной мембранами (рисунок 18б) органические анионы переносятся из солевой камеры через анионообменную мембрану в кислотную камеру. Катионы соли остаются в солевой камере и образуют с ионами гидроксила щелочь. В элементарной ячейке с биполярной и катионообменной мембраной (рисунок 18в), катионы натрия переносятся через катионообменную мембрану в щелочную камеру, а анион кислоты с водорода образует органическую кислоту. Схема с катионообменной мембраной (рисунок 18в) обеспечивает более низкие энергозатраты и больший выход по току по сравнению с использованием трехкамерной ячейки и двухкамерной ячейки с

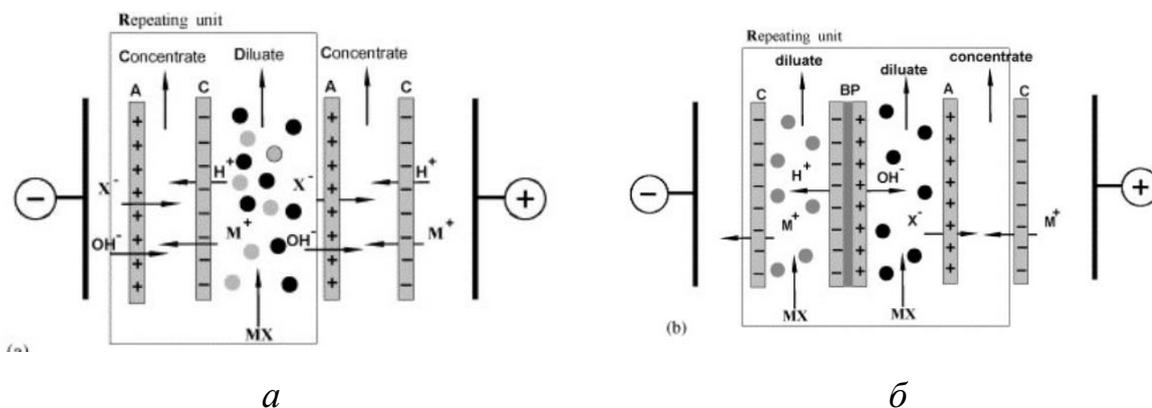
анионообменной мембраной. Это связано с более высокой подвижностью ионов натрия при переносе через катионообменную мембрану и ее более низким сопротивлением, чем анионов органических кислот через анионообменную мембрану. Снижение выхода по току в аппаратах с анионообменной мембраной в двухкамерной элементарной ячейке вызвано конкурентным переносом аниона органической кислоты и иона гидроксила через анионообменную мембрану. Кроме того, более высокая склонность анионообменной мембраны к обрастанию и отравлению по сравнению с катионообменной мембраной снижает выход по току за счет развития диссоциации воды на поверхности мембраны.

Если молекулярная масса получаемой кислоты высокая или она многоосновная (глюконовая, лимонная кислота), то возникают сложности, связанные с высокими энергозатратами процесса [48, 120]. Это связано с свойствами анионообменных мембран, которые обычно обладают высоким сопротивлением при переносе органических кислот с большой молекулярной массой. Одной из возможностей снижения энергозатрат электродиализного процесса является получение и применение анионообменных мембран с более низким электрическим сопротивлением и высокой химической стойкостью. С другой стороны, использование двухступенчатой схемы, включающей обычный электродиализ и электродиализ с биполярными мембранами (двухкамерная ячейка с биполярной и катионообменной мембраной), также позволяет повысить эффективность процесса [120].

Электродиализная переработка разбавленных растворов приводит к высоким энергозатратам процесса. Для решения этой проблемы используют ионообменные смолы в качестве наполнителя камер с разбавленным раствором. Это снижает электрическое сопротивление камер, содержащих разбавленные растворы (рисунок 19) в процессе получения лимонной кислоты [153].

Некоторые органические кислоты или их соли обладают ограниченной растворимостью в воде, что будет приводить к образованию твердых частицы

или суспензии в камерах электродиализного аппарата. Эта проблема может быть решена путем выбора определенных органических растворителей, которые могут повысить растворимость кислот.



$MX$ : органическая кислота или органическая соль

Рисунок 19 – Схематическое изображение обычного электродиализа (а) и электродиализа с использованием биполярных мембран (б), применяемого для получения органических кислот из их солей [85]

В процессе ферментации соль органической кислоты обычно имеет низкую концентрацию из-за её ингибирующего действия на микроорганизмы. Низкая концентрация соли будет повышать энергозатраты процесса. Однако используя комбинацию обычного электродиализа и электродиализа с биполярными мембранами можно оптимизировать процесс. Концентрируя соль органической кислоты с помощью обычного электродиализа, далее с помощью биполярного электродиализа можно напрямую получить органическую кислоту и соответствующие основания без добавления сильной кислоты. Щелочь, как побочный продукт, возвращается в ферментационную емкость для регулировки рН. Используя такую схему, можно эффективно извлекать органическую кислоты даже при низких концентрациях исходных солей кислоты.

Электродиализ получил широкое распространение в процессах получения пищевых кислот [85]: молочной [61, 93, 148, 149], лимонной [87, 124, 150, 154], яблочной [66, 103], фумаровой [127], муравьиной [79, 108], уксусной [144, 150], щавелевой [150], итаконовой [129], глюконовой [151].

Пример использования электродиализа с биполярными мембранами для получения из ферментационной смеси янтарной кислоты показан на рисунке 20 [100]. На первой стадии очистки электродиализом выделяют анионы кислоты из раствора, содержащего сахар, сахараиды, белки. На следующей стадии очистки концентрированный раствор солей янтарной кислоты пропускают через ионообменные колонки, заменяя двухвалентные катионы янтарной соли на ионы натрия. Далее из концентрированного раствора сукцината натрия биполярным электродиализом получают янтарную кислоту.

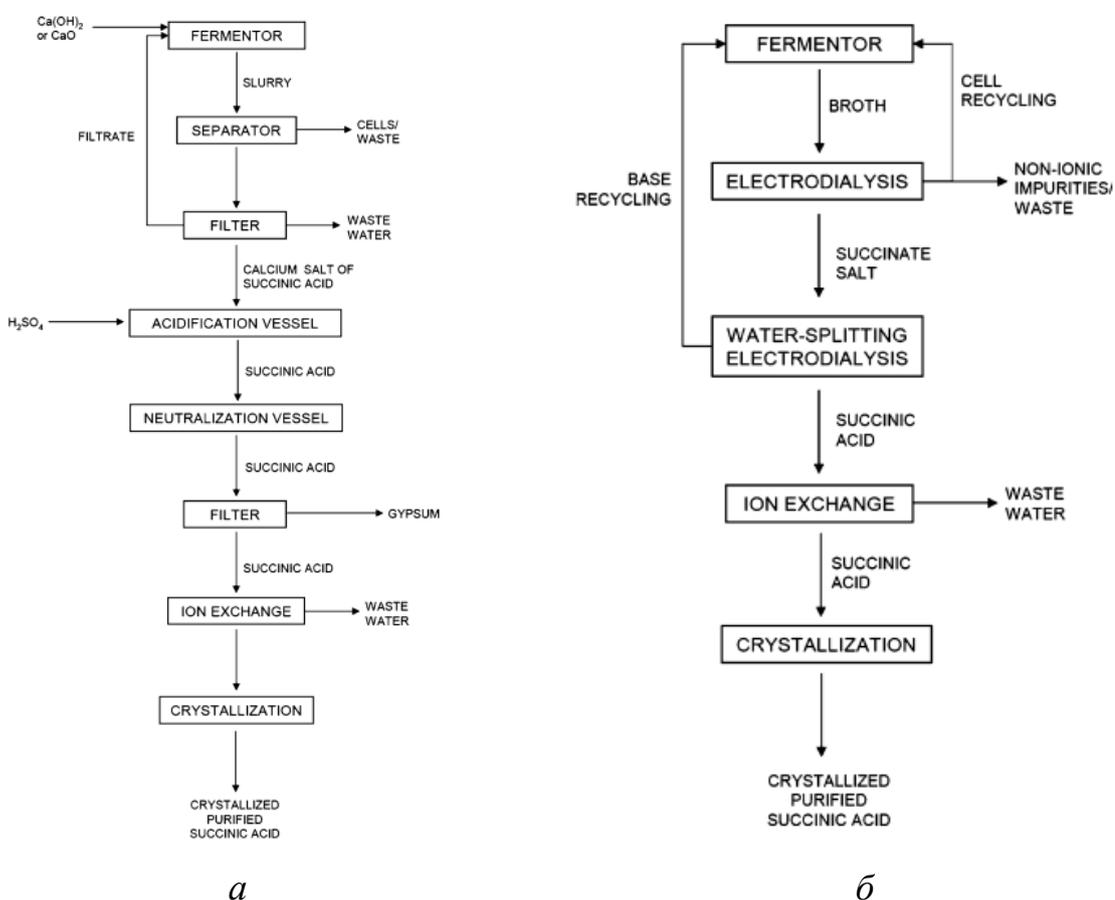


Рисунок 20 – Традиционная схема ферментационного получения янтарной кислоты (а) и схема с использованием электродиализа (б) [100]

Чтобы получить янтарную кислоту повышенной чистоты далее раствор проходит ионообменную очистку для удаления ионных примесей. Последним этапом является кристаллизация янтарной кислоты.

Примерами успешного промышленного использования электродиализа с биполярными мембранами для получения органических кислот является производство молочной кислоты во Франции [63], глюконовой и янтарной кислоты в Китае [90].

В процессе электродиализной переработки органических растворов существенную роль играет изменение физико-химических свойств мембраны, так как органические вещества приводят к загрязнениям и разрушениям мембран. Следует учитывать, что электромембранная обработка органических растворов может существенно отличаться от обработки растворов, содержащих неорганические соли.

В работе [111] были исследованы концентрационные зависимости электропроводности, диффузионной проницаемости и оценены транспортно-структурные параметры гетерогенных ионообменных мембран в контакте с растворами карбоновых кислот. Отмечалось, что независимо от концентрации раствора органической кислоты электропроводность мембран, особенно катионообменных, значительно превышает электропроводность раствора. Электропроводность анионообменных мембран меняется незначительно в широком диапазоне концентрации органических веществ. Также наблюдалось значительное снижение диффузионной проницаемости органических кислот через гетерогенные ионообменные мембраны по сравнению с диффузионной проницаемостью сильных электролитов, что должно положительно сказаться на характеристиках электродиализного процесса. Благодаря этому возможна замена гомогенных катионообменных мембран на их гетерогенные аналоги без потери селективности при высоких концентрациях обрабатываемого раствора, без риска загрязнения получаемых продуктов и снижения выхода по току. В исследовании [68] определяли мембранный потенциал и селективную проницаемость карбоновых кислот с разным числом карбоксильных групп и длиной цепи для определения механизма их транспорта через анионообменные мембраны. С увеличением количества карбоксильных групп при рН 2,0 и 7,5 перенос кислот через мембрану уменьшается вследствие

большого размера и заряда аниона кислоты. С увеличением длины углеводородной цепи монокарбоновой кислоты селективная проницаемость при рН 2,0 уменьшалась, тогда как при рН 7,5 наибольшая селективность отмечена для муравьиной кислоты при концентрации до 0,075 моль/л, а выше для уксусной кислоты. Самая низкая селективная проницаемость наблюдалась для бутановой кислоты, что видимо связано с большим исключением аниона кислоты большого размера из анионообменной мембраны.

Однако электродиализ имеет определённые ограничения, снижающие его широкое применение. Ферментационный раствор является сложной многокомпонентной смесью и может содержать несколько органических кислот. Ионообменные мембраны не обладают высокой селективностью к определенному типу органической кислоты [151], например, уксусная кислота выделяется вместе с янтарной кислотой [100]. Органическая кислота может обладать низкой растворимостью (салициловая кислота) в водных растворах, что ограничивает её получение. К другим проблемам электродиализа стоит отнести высокие энергозатраты и стоимость мембран (в первую очередь биполярных), малый срок службы мембран из-за их отравления или осадкообразования. Электроосмос и обратная диффузия влияют на эффективность электродиализного получения органических кислот [108].

Для решения таких проблем [85] необходима разработка ионообменных мембран с селективностью к определенным органическим анионам или ионам водорода, низкими числами переноса ко-ионов, низкой диффузионной проницаемостью и стоимостью. Отравление и осадкообразование мембраны является наиболее серьезной проблемой при масштабировании электродиализного процесса. Помимо предварительной обработки следует принять дополнительные меры по устранению или уменьшению загрязнения мембраны во время работы электродиализа. Эти меры включают периодическое изменение полярности электродов (реверсивный электродиализ), уменьшение тока, улучшение гидравлических условий процесса, добавление химических реагентов для подавления образования

осадков и размножения микроорганизмов, извлечение продуктов до образования его насыщенного раствора.

Закономерности электродиализных процессов переработки растворов, содержащих органические компоненты, могут существенно отличаться от процессов переработки растворов, содержащих неорганические компоненты [77, 113, 134, 135]. Впервые процесс разделения смесей слабых органических электролитов методом электродиализа был описан в [106]. Исследуя мембранные системы, содержащие алифатические кислоты, относящиеся к одному гомологическому ряду, авторы сделали вывод о том, что электрическое сопротивление анионообменных мембран в формах карбоксилат-ионов выше, чем в сульфатных и хлоридных. При этом селективность мембран быстро снижалась с увеличением размеров противоионов. Доно с сотрудниками [76], исследуя электропроводность и числа переноса анионообменных мембран в растворах солей монокарбоновых кислот, обнаружили снижение электропроводности в ряду от формиатной до капринатной форм мембран.

Электропроводность и диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах гидротартрата натрия были исследованы в [132]. Показано, что при снижении концентрации раствора гидротартрата натрия электропроводность мембран увеличивается. Электропроводность и диффузионная проницаемость гетерогенных катионообменных и анионообменных мембраны в растворах ацетата натрия, уксусной, янтарной и лимонной кислот исследованы в [111]. При исследовании сорбционных характеристики и диффузионной проницаемости гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 в растворах молочной кислоты было отмечено снижение диффузионного переноса органической кислоты в присутствии минеральных солей [24]. В [23] изучено влияние дисперсности ионообменника, входящего в состав анионообменных мембран Ralex AM(H)-PP и МА-41 с одинаковыми функциональными группами на сорбционные характеристики и электропроводность этих мембран в растворах

молочной кислоты. Влияние на селективность и набухание анионообменной мембраны органических кислот, отличающихся количеством карбоксильных групп (уксусной, яблочной и лимонной), а также длиной углеводородного радикала (муравьиной, уксусной, пропионовой и *n*-бутановой) было изучено в [68]. С увеличением числа карбоксильных групп в ряду уксусная, яблочная и лимонная кислоты селективная проницаемость через анионообменную мембрану уменьшается. Это объясняется увеличением как размера ионов органических кислот, так и плотности заряда.

Иногда в ферментативных процессах образуется смесь органических кислот. Для разделения таких смесей применяют электродиализ [96, 103, 115, 147] и ионный обмен [118]. Проблема разделения органических кислот возникает при их получении окислением циклогексанона [152] и гидролизом пектина [114], при их выделении из стоков [102].

При исследовании конкурирующего переноса уксусной, яблочной и лимонной из раствора через анионообменную мембрану [70] показано, что pH раствора оказывает решающее влияние на селективность и предельный ток. Число переноса анионов через анионообменную мембрану уменьшается в ряду: ацетат > малат > цитрат, что объясняется увеличением стоковского радиуса анионов и усилением взаимодействия анионов с матрицей мембраны.

Новые возможности для разделения ионов появляются при использовании многослойных ионообменных мембран, которые получают в результате модифицирования ионообменных мембран [64, 133]. Использование таких мембран позволяет разделять моно- и двухвалентные ионы: кальция и натрия [158], лития и магния [60], сульфатные и хлоридные ионы [159]. В [69] предложен метод послойного осаждения полиэлектролитов различной полярности на поверхности анионообменной мембраны для придания ей повышенной селективности к однозарядным анионам. При электродиализе (ЭД) смеси трех кислот (уксусной, яблочной и лимонной) проницаемость модифицированной анионообменной мембраны снижалась в ряду ацетат-малат-цитрат. Двухслойная мембрана [40], полученная

нанесением катионообменной плёнки на анионообменную мембрану-подложку, и являющаяся одновременно асимметричной биполярной мембраной, при плотностях тока меньше предельных также проявляет селективность к однозарядным анионам. При токах, больших предельного, в ней возникают градиенты pH, которые могут приводить к протеканию реакций протонирования и депротонирования молекул и анионов кислот, и тем самым изменять селективность мембраны.

По результатам анализа литературных источников можно сделать вывод, что проблема эффективного использования электродиализаторов с биполярными мембранами в процессах получения аминов и органических кислот, а также разделения органических кислот широко известна. Было установлено, что эффективность электродиализных процессов в первую очередь определяется электрохимическими характеристиками отдельных мембран, как биполярных, так и монополярных, входящих в мембранный пакет электродиализного аппарата. Однако в опубликованных работах задача исследования влияния отдельных мембран на характеристики электродиализных процессов получения аминов и органических кислот не ставилась. В связи с этим возникает цель данного исследования.

## 2 Объекты и методы исследования

### 2.1 Ионообменные мембраны

#### *Монополярные мембраны*

В качестве исследуемых мембран были выбраны промышленные гетерогенные мембраны МК-40, МА-40, МА-40л, МА-41, МА-41П (Щекиназот, Россия) [37] и мембраны Ralex CMH-Pes и Ralex AMH-Pes (Mega, Чехия) [110].

Гетерогенные мембраны являются композитными материалами, состоящими из ионообменных смол с ионогенными группами, полиэтилена и армирующей ткани, придающей мембранам механическую прочность.

Пористая мембрана МА-41П получена на основе сильноосновного слабосшитого анионообменника.

Мембрана МА-41 армирована капроновой тканью, в своем составе имеет четвертичные аммониевые основания и является сильноосновной. Мембрана Ralex AMH также имеет в составе сильноосновные четвертичные аммониевые основания, однако армируется полиэфирсульфоном. Мембраны МА-40 и МА-40л содержат вторичные, третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые группы, их отличие заключается лишь в армирующей ткани: для мембраны МА-40 – это капрон, для МА-40л – лавсан.

Таблица 1 – Типы катионообменных и анионообменных мембран

	Тип мембраны	Способ изготовления	Армирующая ткань	Ионогенные группы	Обменная емкость, ммоль/г-наб	Толщина, мкм
Катионообменные мембраны						
1	МК-40	Горячее прессование	Капрон	-SO <sub>3</sub> H	1,08 [111]	540
2	Ralex CMH-Pes	Вальцевание	Полиэфир-сульфон	-SO <sub>3</sub> H	1,12 [111]	520

Продолжение таблицы 1

	Тип мембраны	Способ изготовления	Армирующая ткань	Ионогенные группы	Обменная емкость, ммоль/г-наб	Толщина, мкм
Анионообменные мембраны						
3	МА-40	Горячее прессование	Капрон	$\equiv\text{N}, =\text{NH}, -\text{NH}_2$	2,71 [1]	540
4	МА-40л	Горячее прессование	Лавсан	$\equiv\text{N}, =\text{NH}, -\text{NH}_2$	-	-
5	МА-41	Горячее прессование	Капрон	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1,25 [47]	545
6	МА-41П	Горячее прессование	Капрон	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	0,92 [47]	500
7	Ralex АМН-Pes	Вальцевание	Полиэфир-сульфон	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	0,86 [111]	550

### ***Биполярная мембрана***

В качестве исследуемой биполярной мембраны использовалась биполярная мембрана аМБ-2м, электрохимические характеристики которой приведены в [136, 22]. Мембрану получали совместным горячим прессованием гетерогенных катионообменной мембраны Ralex СМН и анионообменной мембраны Ralex АМН. Для снижения напряжения в биполярной области мембраны перед прессованием на поверхность катионообменной мембраны Ralex СМН наносили порошок фосфорнокислотного катионита. Фосфорнокислотные группы, находясь в биполярной области мембраны, ускоряют реакцию диссоциации молекул воды и снижают напряжение на полученной биполярной мембране [58].

Мембрана аМБ-2м была выбрана так как имеет низкие числа переноса ко-ионов и, соответственно, высокие числа переноса ионов водорода и гидроксила в системах с минеральными ионами, по сравнению с известными промышленными мембранами [136]. Это объясняется присутствием в ее катионообменном слое сильнокислотного катионообменника КУ-2 с сульфокислотными группами, а в анионообменном – сильноосновного анионообменника АВ-17 с четвертичными аммониевыми группами, диссоциация которых не подавляется в растворах сильных кислот и оснований соответственно.

### *Двухслойная мембрана*

Используемая в работе двухслойная мембрана Ralex АМН|МФ-4СК<sup>1</sup>, электрохимические характеристики которой приведены в [32, 33], была получена нанесением раствора МФ-4СК в изопропанол на промышленную анионообменную мембрану Ralex АМН, предварительно обезжиренную и обработанную уксусной кислотой для улучшения сцепления образующейся пленки с мембраной-подложкой [40].

Для исследования микроструктуры и химического состава двухслойной мембраны Ralex АМН|МФ-4СК были получены электронно-микроскопические снимки среза этой мембраны.

Для определения толщины пленки МФ-4СК на поверхности анионообменной мембраны Ralex АМН было получено электронное изображение среза исследуемой мембраны (рисунок 21). Методом локального рентгеноспектрального микроанализа (рисунки 22, 23) подтверждено присутствие ионов фтора, входящих в состав катионообменного слоя МФ-4СК (рисунок 22а, квадраты), и ионов хлора, которые являются противоионами в анионообменном слое (рисунок 22б, круги). Присутствие примесей атомов фтора в анионообменной мембране-подложке и атомов хлора в слое МФ-4СК объясняется переносом мелких частиц, образующихся во время разрезания мембраны стальным лезвием, из одного слоя в другой слой. Анализ полученных снимков показал, что толщина пленки МФ-4СК составляет около 20 мкм.

---

<sup>1</sup> Мембрана предоставлена Мельниковым С.С. и Ачохом А.Р.

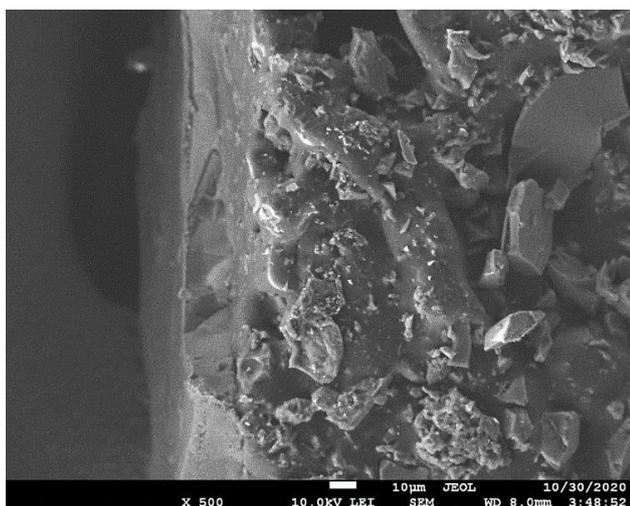
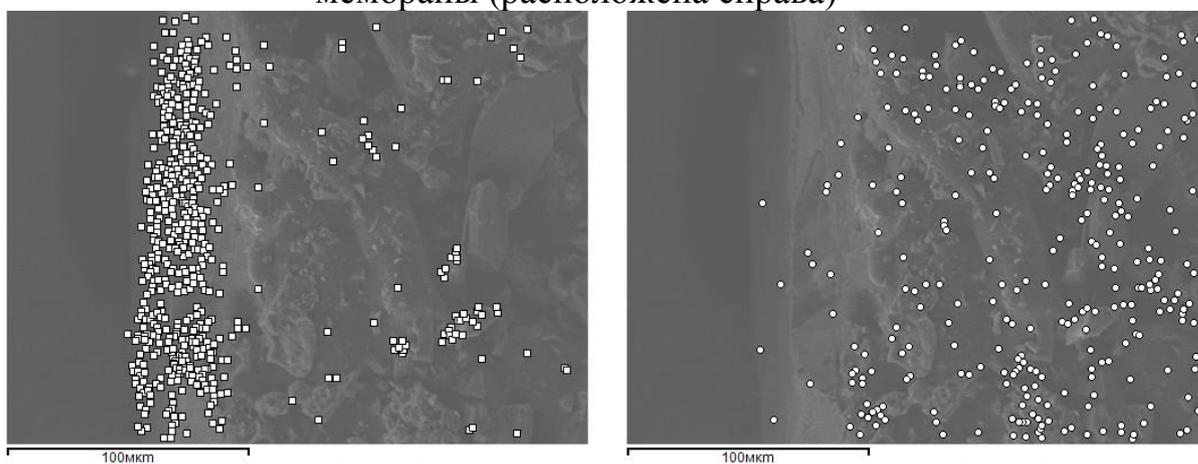


Рисунок 21 – Электронно-микроскопическое изображение среза двухслойной мембраны Ralex АМН|МФ-4СК в области границы модифицирующего катионообменного слоя МФ-4СК (расположен слева) и анионообменной мембраны (расположена справа)



*a*

*б*

Рисунок 22 – Карты распределения атомов фтора (*a*) и атомов хлора (*б*), наложенные на электронно-микроскопическое изображение среза двухслойной мембраны Ralex АМН|МФ-4СК (рисунок 21)

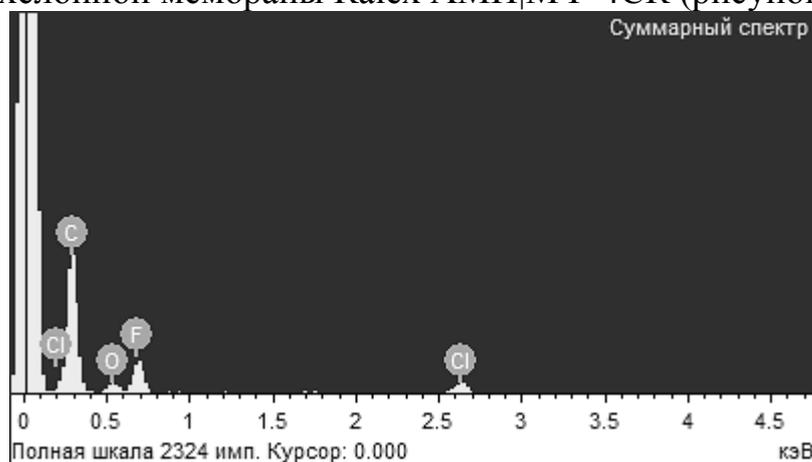
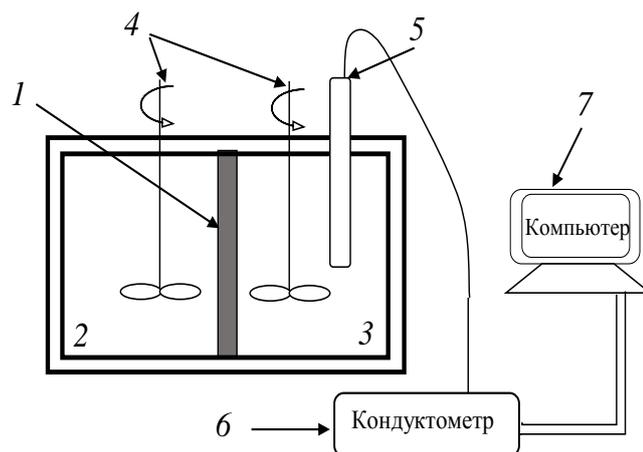


Рисунок 23 – Спектр распределения элементов, снятый на всей поверхности среза мембраны (рисунок 21)

## **2.2 Метод исследования диффузионной проницаемости катионообменных и анионообменных гетерогенных мембран**

Высокая селективность как биполярных, так и монополярных мембран является важным условием эффективности электродиализных процессов получения аминов и органических кислот из их солей. Одним из побочных процессов, снижающих селективность ионообменных мембран, является диффузия через них электролитов.

Наиболее простым и доступным методом изучения диффузионной проницаемости [67] является диффузия электролита через ионообменную мембрану в деионизованную воду в непроточной двухкамерной диффузионной ячейке (рисунок 24). В камеру 2 ячейки заливался раствор электролита (145 мл), в камеру 3 – деионизованная вода (140 мл), между растворами находилась исследуемая мембрана 1 с рабочей площадью 0,19 дм<sup>2</sup>. С помощью кондуктометра Эксперт-002, подключенного к компьютеру, в камере 3 измерялась электропроводность водного раствора с частотой 1 измерение каждые 5 с. Растворы интенсивно перемешивались для снижения разности концентраций электролита в объеме раствора и на поверхности исследуемой мембраны и равномерного распределения электролита в растворах. Перед проведением экспериментов все образцы мембран приводили в равновесие с соответствующими растворами электролитов при (25±1)°С в течение суток, а затем отмывали деионизированной водой до постоянства электропроводности промывных вод.



1 – исследуемая анионообменная мембрана, 2 – камера с раствором соли амина, 3 – камера с деионизованной водой, 4 – мешалки, 5 – кондуктометрический датчик, 6 – кондуктометр, 7 – компьютер.  
Рисунок 24 – Схема ячейки для измерения диффузионной проницаемости мембраны

Из экспериментально полученных зависимостей электропроводности от времени рассчитывали характеристики диффузионного переноса [67]: диффузионный поток, параметр  $\beta$ , интегральный коэффициент диффузионной проницаемости, дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости. Дополнительное исследование осмотического переноса воды было проведено через анионообменные мембраны в условиях измерения диффузионной проницаемости солей аминов через них. Было обнаружено, что изменение объемов растворов в камере 2 и камере 3 (рисунок 24) очень мало во время диффузионных экспериментов и не превышает 0,05%. Поэтому в дальнейших экспериментах изменения объема не учитывались при расчете коэффициентов диффузионной проницаемости.

Расчёт концентрации диффундирующих электролитов проводился по калибровочным зависимостям их удельной электропроводности при температуре 25°C. Для этого предварительно готовили серию калибровочных растворов с различными концентрациями солей аминов или солей органических кислот в растворах и измеряли электропроводность этих

растворов при температуре 25°C, строили калибровочные зависимости и находили аппроксимирующие уравнения.

Далее по уравнению (3) рассчитывали диффузионный поток электролитов через исследуемую мембрану:

$$j = \frac{V}{S} \frac{dC}{d\tau} \quad (3)$$

где  $j$  – плотность диффузионного потока, моль/м<sup>2</sup>·с;  $C$  – концентрация электролита, моль/м<sup>3</sup>;  $V$  – объём воды в камере, в которую происходит диффузия, м<sup>3</sup>;  $S$  – рабочая площадь поверхности исследуемой мембраны, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время, с.

По зависимости плотности диффузионного потока от концентрации в билогарифмических координатах находили параметр  $\beta$  (уравнение (4)), характеризующий форму концентрационного профиля внутри мембраны в процессе диффузии электролита [74]:

$$\beta = \frac{d \lg j}{d \lg C} \quad (4)$$

Далее рассчитывали интегральный (уравнение (5)) и дифференциальный (уравнение (6)) коэффициенты диффузионной проницаемости [74]:

$$P_m = \frac{j d}{C} \quad (5)$$

$$P_m^* = \beta P_m \quad (6)$$

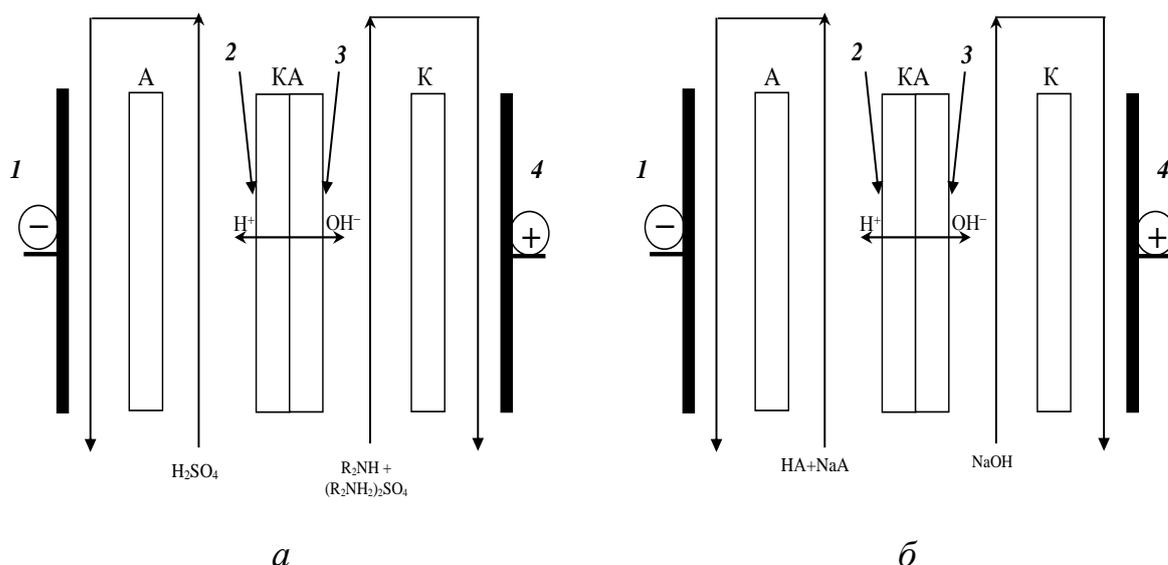
где  $P_m$  – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости, м<sup>2</sup>/с;  $d$  – толщина мембраны, м;  $P_m^*$  – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости, м<sup>2</sup>/с.

Коэффициент диффузионной проницаемости – это количественная характеристика способности конкретного вещества проникать через ионообменную мембрану под воздействием градиента концентрации. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости определяется экспериментально по диффузионному потоку вещества, а дифференциальный коэффициент рассчитывается с учетом параметра  $\beta$ .

### 2.3 Метод электрохимического импеданса

Электрохимические характеристики биполярной мембраны аМБ-2м в растворах аминов и органических кислот были исследованы методом импедансной спектроскопии. Измерения проводили в четырехэлектродной электрохимической ячейке (рисунок 25), вспомогательными мембранами в которой использовались гетерогенные катионообменная мембрана Ralex CMH и анионообменная мембрана Ralex AMH. Частотные спектры импеданса получали с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB 100N с модулем измерения частотного импеданса FRA32M в гальваностатическом режиме при плотностях постоянного тока от 0 до 2,6 А/дм<sup>2</sup>. Измерения спектров проводили в диапазоне частот от 0,1 Гц до 1 МГц в стационарном режиме при температуре  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Амплитуда напряжения переменного тока на мембране составляла 50 мВ.

Измерения проводили в системах, содержащих серную кислоту, амин и его соль (рисунок 25а) или гидроксид натрия, органическую кислоту и ее соль (рисунок 25б).



К – катионообменная мембрана Ralex CMH; А – анионообменная мембрана Ralex AMH; КА – исследуемая биполярная мембрана аМБ-2м, 1 и 4 – электроды, поляризующие исследуемую биполярную мембрану по постоянному и переменному току, 2 и 3 – потенциальные электроды для измерения разности потенциалов на мембране по переменному току. Рисунок 25 – Схема электрохимической ячейки для измерения частотных спектров электрохимического импеданса биполярной мембраны

Частотный спектр электрохимического импеданса биполярной мембраны имеет вид искаженного полукруга (рисунок 26), абсцисса минимума в левой (высокочастотной) части которого на оси абсцисс определяет сопротивление, равное сумме сопротивлений монополярных (катионообменной и анионообменной) областей биполярной мембраны и сопротивлений слоев растворов около мембраны ( $R_{\infty}$ ). Точка пересечения правой (низкочастотной) части спектра с осью абсцисс определяет сопротивление всей мембраны, в которое вносят вклад все слои мембранной системы ( $R_0$ ). Из частотных спектров электрохимического импеданса мембраны по формуле (7) рассчитывали дифференциальное сопротивление биполярной области  $R_b$  (рисунок 26):

$$R_b = R_0 - R_{\infty}, \quad (7)$$

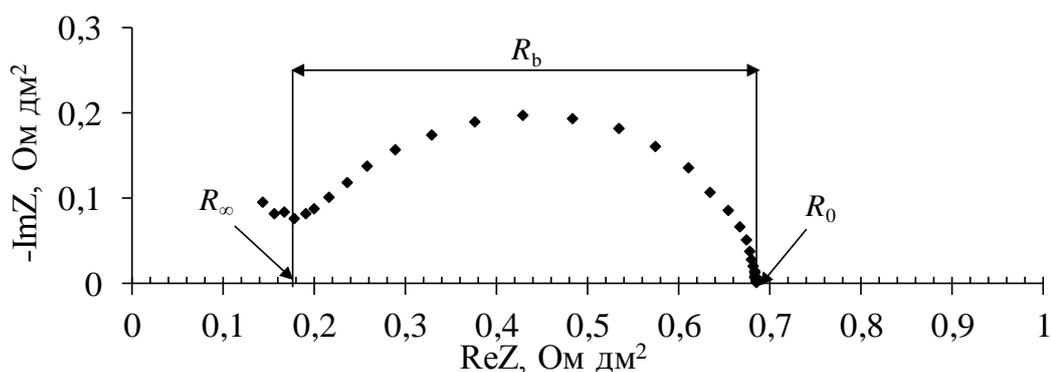


Рисунок 26 – Частотный спектр электрохимического импеданса биполярной мембраны

Перенапряжение биполярной области мембраны  $U_b$  находили по зависимости дифференциального сопротивления  $R_b$  от плотности электрического тока, используя формулу (8) [56]:

$$U_b = \int_0^{i^*} R_b di, \quad (8)$$

где  $R_0$  – дифференциальное сопротивление, полученное экстраполяцией низкочастотной области частотного спектра, в которой проявляется реакция диссоциации молекул воды в биполярной мембране, на ось  $ReZ$ , Ом дм<sup>2</sup> (рисунок 26);  $R_\infty$  – дифференциальное сопротивление, соответствующее минимуму в высокочастотной области части спектра, Ом дм<sup>2</sup> (рисунок 26);  $i$  – плотность тока, А/дм<sup>2</sup>.

Рассчитанные перенапряжения биполярной области использовали для построения парциальных по перенапряжению вольтамперных характеристик биполярной области мембраны.

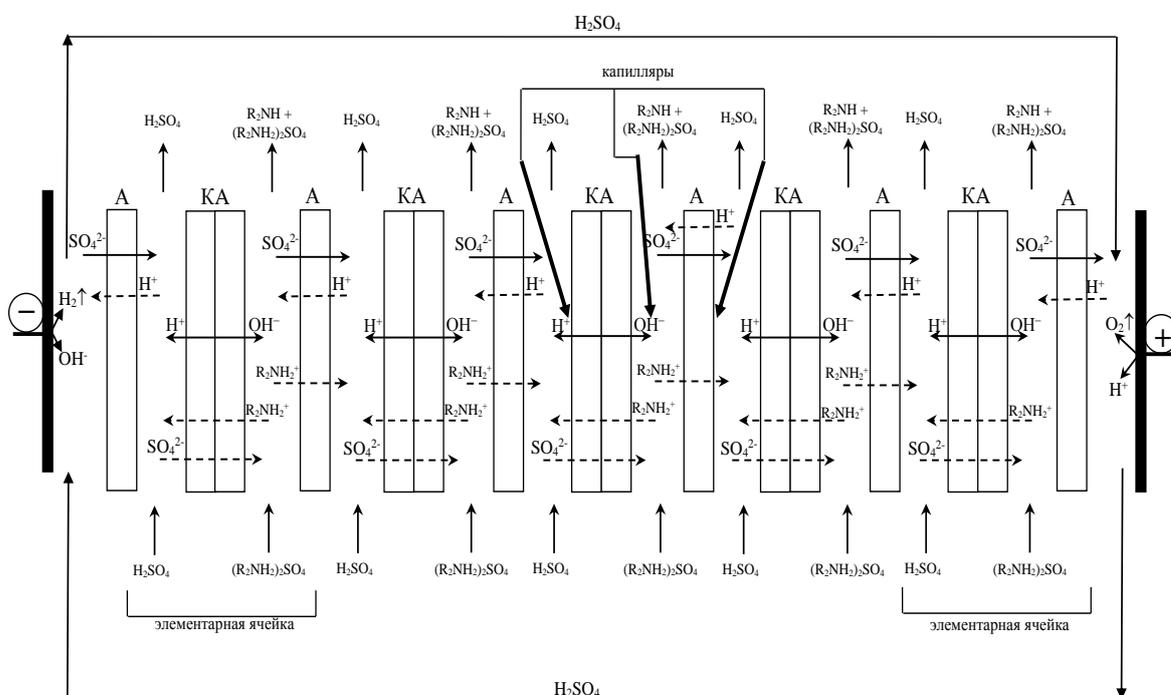
## 2.4 Циклическая вольтамперометрия

### *Измерение вольтамперных характеристик мембран в процессе получения аминов из их солей*

Исследование проводили в том же электродиализном аппарате, в котором исследовался процесс получения аминов (рисунок 27). Для измерения разности потенциалов на исследуемых анионообменной и биполярной

мембранах при измерении динамических вольтамперных характеристик дополнительно по обе стороны от каждой из исследуемых мембран на одинаковом расстоянии от их поверхности располагали капилляры, соединенные через буферную емкость со стандартными хлорид-серебряными электродами.

Измерения проводились в гальванодинамическом режиме в диапазоне плотностей токов от 0 до  $3,3 \text{ А/дм}^2$  при скорости сканирования  $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ А/с}$  и температуре  $(25 \pm 2)^\circ\text{С}$ , при линейных скоростях циркуляции растворов равных  $0,5 \text{ см/с}$ ,  $1,5 \text{ см/с}$  и  $2,5 \text{ см/с}$ .



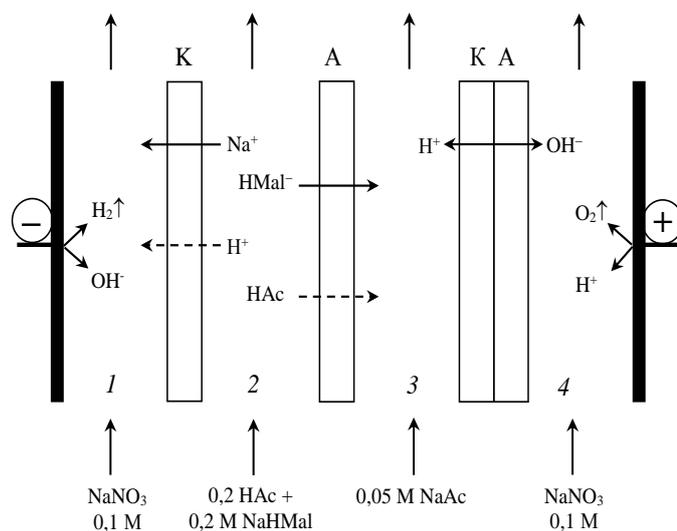
Сплошными стрелками показаны потоки ионов, переносимых через мембраны при пропускании через аппарат электрического тока. Пунктирными линиями показаны нежелательные процессы в мембранном пакете электродиализного аппарата.

Рисунок 27 – Схема мембранного пакета электродиализного аппарата, предназначенного для получения аминов и серной кислоты из растворов соответствующих солей

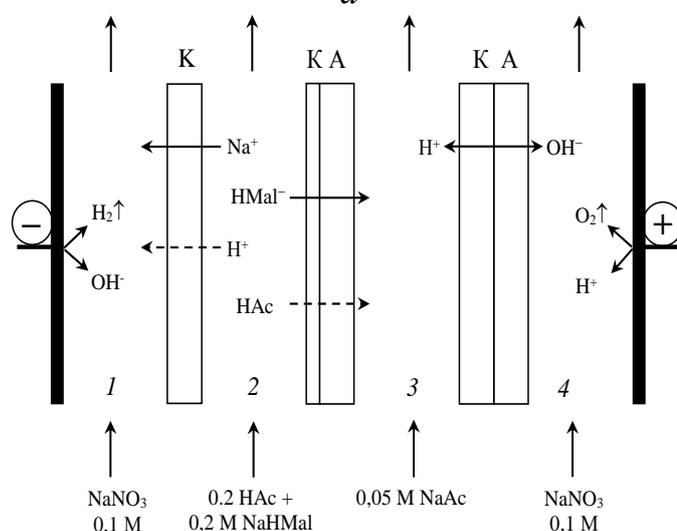
### *Измерение вольтамперных характеристик мембран в процессе разделения уксусной и малоновой кислот*

Измерения проводились в проточной четырехэлектродной ячейке (рисунок 28), образованной последовательно расположенными катионообменной мембраной Ralex CMH, исследуемой анионообменной Ralex AMH или двухслойной мембраной Ralex AMH|MF-4CK и биполярной мембраной aMB-2m. Последовательность мембран в электрохимической ячейке (рисунок 28a) совпадает с последовательностью мембран в трехкамерной элементарной ячейке электродиализного аппарата с биполярными мембранами [56]. Электрохимическая ячейка, показанная на рисунке 28б, отличается от предыдущей тем, что вместо анионообменной мембраны в ней используется модифицированная анионообменная мембрана (двухслойная мембрана). Биполярная мембрана aMB-2m использовалась в этой ячейке для перевода анионов органических кислот в камере 3 в кислоты. Рабочая площадь мембран и электродов составляла 2,83 см<sup>2</sup>. Межмембранное расстояние во всех камерах равнялось 6 мм.

При измерении динамических вольтамперных характеристик анионообменной мембраны Ralex AMH или двухслойной мембраны Ralex AMH|MF-4CK использовались стандартные хлорид-серебряные электроды, соединенные через буферные емкости с капиллярами, расположенными по обе стороны от исследуемых мембран на одинаковом расстоянии к их поверхности. Измерения проводили в гальванодинамическом режиме в диапазоне токов от 0 до 80 мА при скорости развертки  $2 \cdot 10^{-5}$  А/с и температуре  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$  с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB 100N. При измерении динамических вольтамперных характеристик анионообменной мембраны Ralex AMH рабочую площадь мембраны с обеих сторон уменьшали до 0,94 см<sup>2</sup> с помощью уплотнительной прокладки с меньшим диаметром отверстия.



*a*



*б*

Рисунок 28 – Схема электрохимической ячейки, предназначенной для исследования переноса уксусной и малоновой кислот через анионообменную мембрану Ralex AMH (*a*) и двухслойную мембрану Ralex AMH|МФ-4СК (*б*) при пропускании электрического тока при pH раствора равном 3 в камере 2

## 2.5 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия широко применяется во многих научных областях, в том числе для исследования строения ионообменных материалов. Данный метод позволяет изучить особенности структуры ионообменных мембран: гетерогенность мембраны (равномерность распределения ионообменника, полиэтилена, армирующей сетки), морфологию поверхности промышленных ионообменных мембран до и после

модификации или после длительных электродиализных ресурсных испытаний.

В рамках данной работы сканирующую электронную микроскопию использовали для исследования микроструктуры и химического состава двухслойной мембраны Ralex АМН|МФ-4СК. Снимки были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 7502.

Предварительная подготовка мембраны к анализу заключалась в переводе образца в солевую форму 0,5 моль-экв/л раствором хлорида натрия, промывании мембраны деионизованной водой до достижения постоянства электропроводности промывных вод, и высушивании до воздушно-сухого состояния. Для получения снимков скола двухслойной мембраны ее предварительно охлаждали в жидком азоте в течение 3-5 минут и разрезали стальным лезвием при температуре жидкого азота.

Для предотвращения накопления электрического заряда на образце в процессе электронно-микроскопического исследования на образец мембраны перед исследованием напыляли тонкий слой хрома толщиной 10 нм методом магнетронного напыления в вакууме.

## **2.6 Метод исследования электродиализных процессов получения аминов и органических кислот из их солей**

### **2.6.1 Исследование характеристик процессов получения аминов**

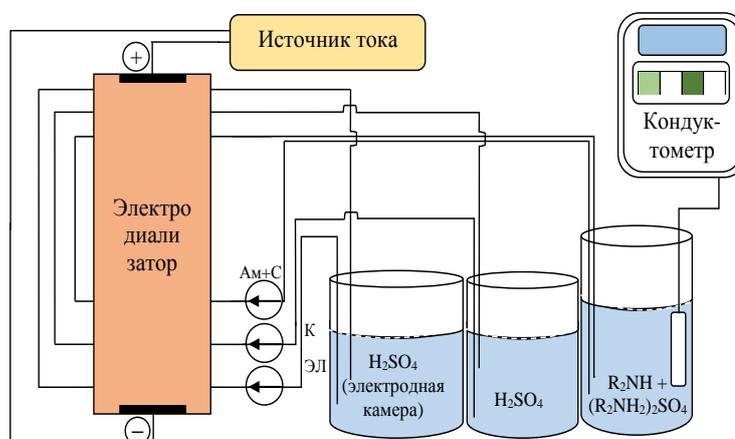
В процессе получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония исследовали влияние плотности тока на характеристики процесса. Для исследования влияния природы амина на процесс получения аминов и серной кислоты из солей аминов использовали средние сернокислые соли метиламина ((MA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), диметиламина ((DMA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), диэтиламина ((DEA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и этилендиамина (EDAH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Исследования проводили в лабораторном электродиализаторе, мембранный пакет которого содержал пять двухкамерных элементарных ячеек (рисунок 27). Каждая элементарная ячейка электродиализатора включала в себя основно-солевую и кислотную камеры, образованные последовательно расположенными биполярными мембранами аМБ-2м и анионообменными мембранами Ralex АМН или МА-40л. Выбор двухкамерной элементарной ячейки объясняется малой степенью диссоциации аминов по типу основания. При использовании трехкамерной элементарной ячейки малая электропроводность раствора амина, образующегося в основной камере, приводит к повышенным энергозатратам процесса [48]. Совместное присутствие хорошо диссоциирующей соли амина и получаемого амина при использовании двухкамерной ячейки повышает электропроводность раствора и снижает напряжение на аппарате, что позволяет снизить энергозатраты процесса [56].

Рабочая площадь каждой мембраны и электрода равнялась  $9 \text{ см}^2$ , расстояние между мембранами задавалось толщиной рамок и сетчатыми прокладками и составляло 1,2 мм. Гидравлическая схема (рисунок 29) включала насосы, обеспечивавшие независимую циркуляцию растворов через камеры электродиализатора с заданными скоростями. Линейная скорость циркуляции растворов через каждую камеру составляла 2,5 см/с.

В каждом гидравлическом цикле использовался стеклянный градуированный цилиндр для измерения объема раствора, циркулирующего через камеру (объемы растворов в каждой камере и трубках, подводящих к электрохимической ячейке и отводящих растворы из нее, также учитывались). Измерения проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока равной  $2 \text{ А/дм}^2$  для всех аминов, и при плотностях тока равных  $2 \text{ А/дм}^2$ ,  $2,5 \text{ А/дм}^2$ ,  $3 \text{ А/дм}^2$  – для диэтиламина. Начальная концентрация сульфата амина в солевом растворе была равна примерно 0,5 моль-экв/л, концентрация серной кислоты – примерно 0,1 моль-экв/л. Температуры раствора, циркулирующего через основно-солевые камеры, и раствора, циркулирующего через кислотные

камеры, в начале эксперимента равнялись  $25^{\circ}\text{C}$ , к концу эксперимента температура растворов повышалась до  $(29-30)^{\circ}\text{C}$ .



ЭЛ – цикл раствора электродных камер, Ам+С – цикл основно-солевого раствора, К – цикл раствора кислоты.

Рисунок 29 – Гидравлическая схема электродиализной установки, предназначенной для получения амина и серной кислоты из соли амина

Через определенные промежутки времени в течение всего эксперимента из емкостей с основно-солевым и кислотным растворами отбирались пробы для последующего анализа. Концентрацию амина и соли амина в пробах раствора основно-солевой камеры и концентрацию серной кислоты и соли амина в пробах раствора кислотной камеры определяли титрованием с помощью автоматического титратора Titroline 6000. Концентрацию амина определяли прямым титрованием аликвоты  $0,1$  моль-экв/л раствором соляной кислоты. Для определения концентрации соли амина в растворе основно-солевой камеры в пробу вносили навеску набухшего анионита АВ-17-8 в гидроксильной форме, отмытого деионизованной водой, и взятого в избытке по отношению к количеству серной кислоты, содержащейся в пробе. Пробу с навеской набухшего анионита выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке до постоянства удельной электропроводности раствора, измеряемой кондуктометром Эксперт-002 [57]. На этой стадии происходило полное удаление серной кислоты из пробы и перевод катиона диэтиламония

в диэтиламин. Концентрацию полученного таким способом амина в пробе определяли прямым титрованием 0,1 моль-экв/л раствором соляной кислоты. Далее по разнице полученных объемов находили объем титранта, пошедший на титрование соли, и рассчитывали концентрацию соли амина.

Концентрацию серной кислоты в кислотной камере определяли прямым титрованием аликвоты 0,1 моль-экв/л раствором гидроксида натрия. Концентрацию соли амина в кислотном растворе определяли аналогично концентрации соли амина в растворе основно-солевой камеры.

По полученным зависимостям от времени количеств серной кислоты и аминов в растворах, циркулирующих через камеры лабораторного электродиализатора, рассчитывали основные характеристики процесса получения аминов и серной кислоты из соответствующих солей.

Интегральные выходы по току серной кислоты и аминов  $\eta$  в электродиализном аппарате рассчитывали по формуле (9):

$$\eta = \frac{F}{IN} \left( \frac{n}{\tau} \right) \quad (9)$$

где  $I$  - ток, подаваемый на электродиализатор, А;  $N$  - количество элементарных ячеек в мембранном блоке электродиализатора;  $n$  - количество полученной кислоты или амина, моль-экв;  $\tau$  - время, прошедшее с начала эксперимента, с;  $F$  - постоянная Фарадея, 96485 (А с)/моль.

Интегральные энергозатраты, необходимые для получения кислоты и амина,  $E$  рассчитывали по формуле (10):

$$E = \frac{(U_1 - U_2)F}{N\eta} \quad (10)$$

где  $U_1$  - напряжение, подаваемое на электродиализатор, В;  $U_2$  - напряжение, подаваемое на электродиализатор, содержащий электродные камеры,

разделенные анионообменной мембраной, при том же электрическом токе, при котором измерялся  $U_1$ , В.

Интегральные производительности аппарата  $P$  по серной кислоте и амину рассчитывали по формуле (11):

$$P = \frac{\eta I}{FS} \quad (11)$$

где  $S$  - активная площадь каждой мембраны, м<sup>2</sup>.

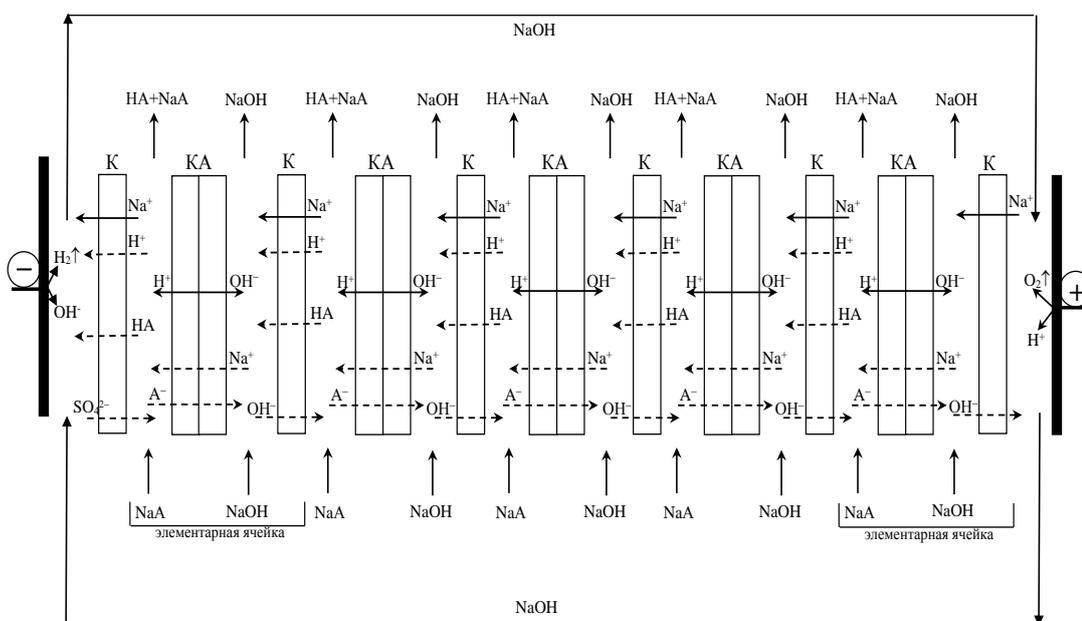
### **2.6.2 Исследование характеристик процессов получения органических кислот**

Для исследования процессов получения органических кислот в лабораторном электродиализном аппарате были взяты средние натриевые соли уксусной (NaAc), малоновой (Na<sub>2</sub>Mal) и лимонной (Na<sub>3</sub>Cit) кислот.

Исследование проводили в лабораторном электродиализаторе (рисунок 30), мембранный пакет которого содержал пять двухкамерных элементарных ячеек. Каждая элементарная ячейка электродиализатора включала в себя кислотную-солевую и щелочную камеры, образованные последовательно расположенными катионообменными мембранами Ralex CMH и биполярными мембранами аМБ-2м. Рабочая площадь каждой мембраны и электрода равнялась 9 см<sup>2</sup>, расстояние между мембранами задавалось толщиной рамок и сетчатыми прокладками и составляло 1,2 мм. Гидравлическая схема аналогична схеме, используемой в процессе получения аминов (рисунок 29).

Электродиализный процесс получения органических кислот и гидроксида натрия из соответствующих солей проводился в гальваностатическом режиме при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> с помощью стабилизированного источника постоянного тока. Начальная концентрация

растворов солей каждой из кислот в кислотнo-солевой камере составляла примерно 0,5 моль-экв/л, концентрация гидроксида натрия в щелочной камере – примерно 0,1 моль-экв/л. Температура растворов в кислотнo-солевой и щелочной камерах в начале эксперимента равнялась 25 °С, к концу эксперимента температура повышалась до (29-30)°С.



Сплошными стрелками показаны потоки ионов и молекул, переносимые через мембраны при пропускании через аппарат электрического тока. Пунктирными линиями показаны нежелательные процессы в мембранном пакете электродиализного аппарата.

Рисунок 30 – Схема мембранного пакета электродиализного аппарата, предназначенного для получения уксусной кислоты и гидроксида натрия из раствора ацетата натрия

Через определенные промежутки времени в течение всего эксперимента из емкостей с кислотнo-солевым и щелочным растворами отбирались пробы для последующего анализа. Концентрацию органических кислот и их солей в пробах раствора кислотнo-солевой камеры и концентрацию гидроксида натрия и солей органических кислот в пробах раствора щелочной камеры определяли титрованием с помощью автоматического титратора Titroline 6000.

Концентрация гидроксида натрия в щелочной камере, а также ацетат-иона в кислотнo-солевой камере в случае получения уксусной кислоты определялись методом прямого титрования аликвоты 0,1 моль-экв/л раствором соляной кислоты. Концентрации уксусной, малоновой и лимонной кислот в кислотнo-солевой камере определялась методом прямого титрования 0,1 моль-экв/л раствором гидроксида натрия. Для определения концентраций солевых ионов в пробах полученного гидроксида натрия, а также определения концентрации малоната и цитрата натрия в растворах кислотнo-солевой камеры в них вначале вносили рассчитанные навески набухшей ионообменной смолы КУ-2 в  $H^+$ -форме, отмытой деионизованной водой. Пробы с навесками катионита выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке до постоянства во времени удельной электропроводности раствора (до полного удаления ионов натрия), измеряемой с помощью кондуктометра Эксперт-002. Далее концентрацию полученной таким образом кислоты в каждой пробе определяли ее титрованием раствором 0,1 моль-экв/л гидроксида натрия с помощью автоматического титратора Titroline 6000.

По полученным зависимостям от времени количеств органических кислот и гидроксида натрия в растворах, циркулирующих через камеры лабораторного электродиализатора, рассчитывали его основные электрохимические характеристики – интегральные выходы по току кислоты и щелочи (уравнение (9)), интегральные энергозатраты (уравнение (10)), необходимые для получения органической кислоты и гидроксида натрия, и интегральные производительности аппарата по кислоте и щелочи (уравнение (11)).

## **2.7 Метод исследования конкурирующего переноса малоновой и уксусной кислот через анионообменную и двухслойную мембраны**

В качестве исследуемых мембран в электродиализном процессе разделения уксусной и малоновой кислот использовались гетерогенная

анионообменная мембрана Ralex АМН [110] и двухслойная мембрана Ralex АМН|МФ-4СК, электрохимические характеристики которой приведены в [32, 33].

Выбор составов растворов для исследования переноса уксусной и малоновой кислот через анионообменную мембрану Ralex АМН и двухслойную мембрану Ralex АМН|МФ-4СК проводился на основе кривых распределения различных форм 0,2 М уксусной и 0,2 М малоновой кислот в зависимости от рН растворов (рисунок 31), вычисленных по константам диссоциации уксусной ( $pK_a = 4,76$ ) и малоновой ( $pK_{a1} = 1,38$ ,  $pK_{a2} = 5,68$ ) кислот при температуре  $25^\circ\text{C}$  методом расчёта ионных равновесий в растворах [2].

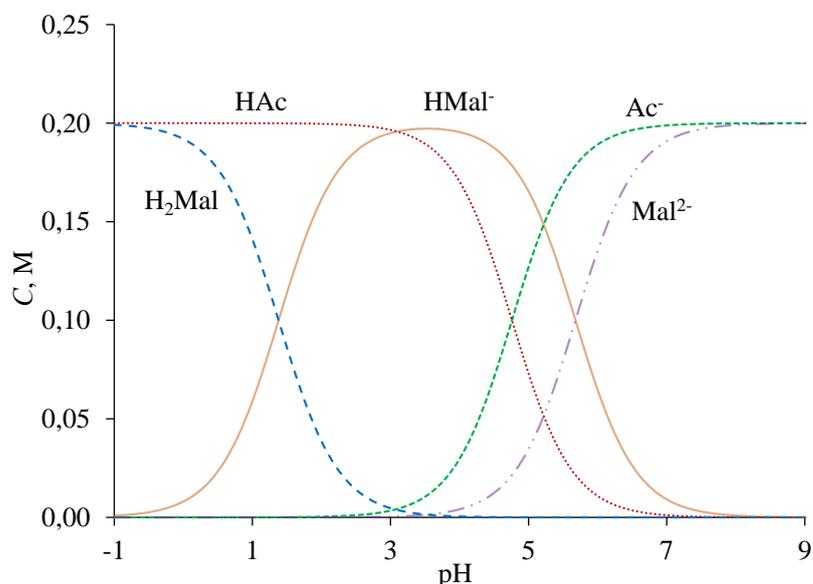


Рисунок 31 – Зависимости концентраций ионов и молекул в растворах, содержащих 0,2 М уксусную и 0,2 М малоновую кислоту от pH раствора

Для того чтобы величины потоков уксусной и малоновой кислот через исследуемые мембраны различались как можно больше, значения pH растворов были выбраны равными 1, 3, 5 и 8. При  $pH = 1$  в растворе находятся молекулы малоновой и уксусной кислот, а также однозарядный анион малоновой кислоты. При  $pH = 3$  в растворе в основном присутствуют молекулы уксусной кислоты и однозарядный анион малоновой кислоты. При  $pH = 5$  в растворе существуют солевые формы малоновой кислоты, а также

молекулы уксусной кислоты и ацетат натрия. При  $pH = 8$  обе кислоты присутствуют в растворе в виде однозарядных (уксусная кислота) и двухзарядных (малоновая кислота) анионов.

Исследования конкурирующего переноса уксусной и малоновой кислот через анионообменную мембрану Ralex АМН и двухслойную мембрану Ralex АМН|МФ-4СК проводили в проточной четырёхкамерной электрохимической ячейке, аналогичной описанной ранее (рисунок 28), без использования капилляров с хлорид-серебряными электродами.

В процессе эксперимента насосами обеспечивалась циркуляция всех растворов через камеры ячейки, скорости растворов через камеры ячейки равнялись 3,0 мл/мин. В каждом гидравлическом цикле использовался стеклянный градуированный цилиндр для измерения объема раствора, циркулирующего через каждую камеру (объемы растворов в каждой камере и трубках, подводящих к электрохимической ячейке и отводящих растворы из нее, также учитывались). Исследования проводились в системе, когда раствор разделяемых кислот и/или их солей циркулировал через камеру, расположенную около разделительной мембраны, обращенную к аноду (камера 2). Вспомогательный раствор, в котором накапливались перенесённые через исследуемую мембрану анионы и молекулы уксусной и малоновой кислот, содержащий в начале эксперимента 0,05 моль-экв/л ацетата натрия, циркулировал через приемембранную камеру, обращенную к катоду (камера 3). В электродных камерах циркулировал 0,1 моль-экв/л раствор нитрата натрия.

Длительность каждого эксперимента составляла 3 часа. Через каждый час из раствора ацетата натрия, циркулирующего через камеру 3, отбирались пробы объемом 5 мл для последующего анализа, и фиксировалось текущее значение объема раствора.

Концентрацию перенесенной малоновой кислоты определяли гравиметрическим методом взвешиванием нерастворимого малоната бария [53]. Для этого пробу нейтрализовывали раствором NaOH по индикатору бромтимоловому синему для перевода всех присутствующих

форм малоновой кислоты в среднюю соль. После этого в пробу добавляли рассчитанный объем 1,5 М раствора хлорида бария и оставляли ее для завершения образования кристаллов малоната бария на 24 часа. После полного осаждения кристаллы отфильтровывали через 2 мкм ядерный фильтр, промывали небольшим объемом воды, сушили на воздухе до постоянной массы и взвешивали. По массе осадка рассчитывали концентрацию малоновой кислоты во всех её формах в камере 3.

Концентрации ацетата натрия и уксусной кислоты в пробах определялись титрованием фильтрата 0,1 М раствором HCl с помощью автоматического титратора Titroline 6000. Так как в пробу изначально добавляли избыток щелочи, на дифференциальной кривой титрования присутствовали два пика. Объем титранта, пошедший на титрование ацетата натрия, находили по разнице этих пиков. Затем, с учетом объема фильтрата и промывных вод, рассчитывали сумму концентраций ацетата натрия и уксусной кислоты в растворе 3.

Концентрации малоновой и уксусной кислоты, содержащихся в растворе 3, далее использовали для расчета потоков ионов через исследуемую мембрану.

Уравнение для скорости накопления ионов уксусной и малоновой кислот в растворе 3 имеет вид:

$$J_i = \frac{n_{i+1} - n_i}{\tau_{i+1} - \tau_i}, \quad (12)$$

где  $J_i$  – поток малоновой или уксусной кислот в камеру 3, моль/с;  $n_{i+1}$  и  $n_i$  – количества малоновой или уксусной кислот в растворе 3 в два последующих момента времени, моль;  $\tau_{i+1}$  и  $\tau_i$  – моменты времени, с.

Коэффициент селективной проницаемости малоновой и уксусной кислот  $P_{Mal/Ac}$  [158, уравнение (2)] рассчитывали по уравнению (13):

$$P_{Mal/Ac} = \frac{J_{Mal} C_{Ac}}{J_{Ac} C_{Mal}}. \quad (13)$$

### **3 Метод определения потоков и чисел переноса ионов через индивидуальные ионообменные мембраны**

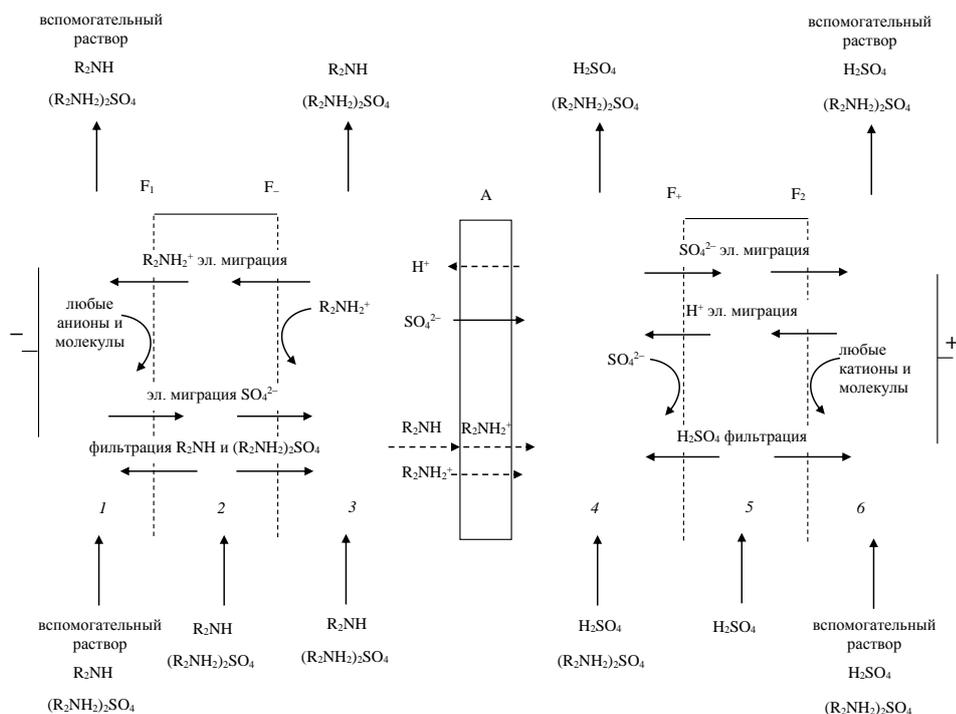
#### **3.1 Теоретические основы метода**

##### **3.1.1 Применение метода к системам, содержащим амины**

###### *Анионообменная мембрана*

Рассмотрим в качестве примера использования предлагаемого метода гидродинамической изоляции исследуемой мембраны определение потоков и чисел переноса ионов через анионообменную мембрану в системе, используемой для получения диэтиламина из сульфата диэтиламмония. В случае анионообменной мембраны мешающим процессом является диффузия соли амина из основно-солевой камеры в раствор кислоты, а также электромиграция ионов водорода через анионообменную мембрану. Эти процессы являются нежелательными и снижают выход по току амина в биполярном электродиализе, а также приводят к загрязнению получаемой кислоты солью амина. Поэтому необходимо учитывать влияние этих характеристик анионообменных мембран при создании электродиализных процессов.

Предлагаемый метод, как и известный метод гидродинамической изоляции [18] исследуемой мембраны, основан на применении фильтрующих мембран  $F_1$ ,  $F_-$ ,  $F_+$  и  $F_2$  (рисунок 32). 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 [30], 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.



Сплошные стрелки – основные процессы переноса ионов, пунктирные – нежелательные процессы переноса.

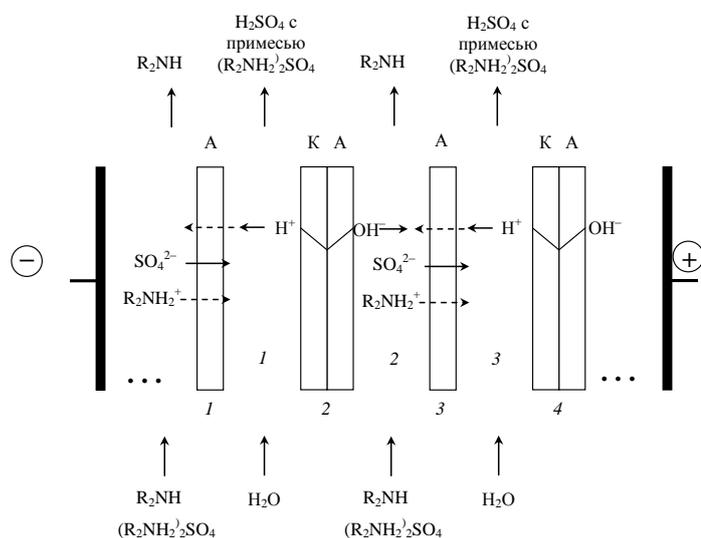
Рисунок 32 – Схема процессов переноса ионов и молекул через исследуемую анионообменную мембрану в системе «раствор диэтиламина и его соли – раствор серной кислоты»

Во всех экспериментах для устранения влияния диффузной части двойных электрических слоев на числа переноса ионов в растворе, находящемся в порах фильтрующей мембраны  $F_+$ , использовали серную кислоту с концентрацией 1 моль-экв/л. Таким образом, числа переноса ионов в порах фильтрующей мембраны  $F_+$  принимались равными числам переноса ионов в растворе серной кислоты.

Использование фильтрующих мембран  $F_1$ ,  $F_-$ ,  $F_+$  и  $F_2$  в методе определения потоков и чисел переноса ионов позволяет исключить мешающее влияние процессов, протекающих на мембранах, которые в электродиализном процессе получения амина из его соли расположены слева и справа от исследуемой (рисунок 33).

Необходимо отметить, что в разработанном методе по сравнению с известным методом гидродинамической изоляции [18] не требуется использование около одной из сторон мембраны специального раствора, в

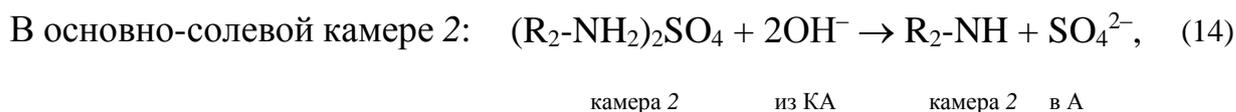
котором отсутствуют определяемые ионы. Другим отличием является возможность задавать любую скорость течения раствора в камерах электрохимической ячейки, характерную для промышленных электродиализных аппаратов.



Сплошные стрелки – основные процессы переноса ионов, пунктирные – нежелательные процессы переноса.

Рисунок 33 – Схема фрагмента мембранного пакета электродиализного аппарата предназначенного для получения амина из его соли

Реакции, протекающие в камерах электродиализатора:



Для предотвращения потерь ионов и молекул из исследуемых камер 3 и 4 (рисунок 32) скорость фильтрации раствора  $v_k$  через мембраны  $F_-$  и  $F_+$  поддерживается большей, чем скорость встречной миграции иона  $k$ , имеющего наибольшую подвижность [18, уравнение (4)]:

$$v_{k,\text{лин}} = \frac{i\lambda_k}{F \sum_i (\lambda_i c_i)} \quad (16)$$

где  $v_{k,\text{лин}}$  – линейная скорость фильтрации раствора через фильтрующие мембраны  $F_-$  и  $F_+$ , м/с;  $\lambda_k$  – эквивалентная электропроводность задерживаемого определяемого иона, (См·м<sup>2</sup>)/моль;  $i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>;  $\lambda_i$  – эквивалентная электропроводность иона, (См·м<sup>2</sup>)/моль;  $c_i$  – концентрация иона, моль/м<sup>3</sup>;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль.

Перейдем в уравнении (16) от линейной скорости раствора в порах мембраны и плотности тока в порах к объемной скорости раствора и току через мембрану (уравнение (17)):

$$v_{k,\text{об}} = \frac{I\lambda_k}{F \sum_i (\lambda_i c_i)} \quad (17)$$

где  $v_{k,\text{об}}$  – объемная скорость фильтрации раствора через мембраны  $F_-$  и  $F_+$ , м/с;  $I$  – сила электрического тока, А.

Для исключения проникновения ионов и молекул в растворы 2 и 5 (рисунок 32) из вспомогательных растворов 1 и 6, состав которых изменяется в результате протекания электродных процессов на аноде и катоде, скорость фильтрации раствора  $v_{k,\text{об}}$  через эти мембраны  $F_1$  и  $F_2$  также поддерживается большей, чем скорость встречной миграции иона  $k$ , имеющего наибольшую подвижность в соответствии с уравнением (17).

Электромиграционные потоки ионов водорода и сульфатных ионов через фильтрационную мембрану  $F_+$  рассчитываются по известным числам переноса этих ионов в растворе серной кислоты по формуле (18):

$$J_{i,m,F+} = \frac{It_i}{|z_i| F}, \quad (18)$$

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.

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  $v_i c$  и скорости фильтрации раствора  $v_{k,об}$  через мембрану  $F_+$  по уравнению (19):

$$J_{i, F_+} = v_i c v_{k,об}, \quad (19)$$

где  $v_i$  – индекс  $i$ -го иона в формуле серной кислоты;  $c$  – концентрация серной кислоты в растворе, моль/л;  $v_{k,об}$  – объемная скорость фильтрации раствора серной кислоты через фильтрационную мембрану  $F_+$ , м<sup>3</sup>/с.

Формулы для расчета потоков ионов, переносимых через исследуемую мембрану А (рисунок 32), следуют из уравнений баланса потоков (моль/с) через эту мембрану и скорости накопления (моль/с) ионов в растворе, находящемся в гидравлическом цикле 4.

Уравнение для скорости накопления катиона диэтиламмония в растворе 4 имеет вид:

$$\frac{dn_{ам,4}}{d\tau} = J_{ам,а,АМ}, \quad (20)$$

где  $n_{ам,4}$  – количество катионов диэтиламмония в растворе 4, моль;  $\tau$  – время, с;  $J_{ам,а,АМ}$  – поток катионов диэтиламмония в кислотную камеру из анионообменной мембраны, моль/с.

Уравнение для скорости накопления ионов водорода в растворе 4 имеет вид:

$$\frac{dn_{H,4}}{d\tau} = J_{H,F_+} + J_{H,m,F_+} - J_{H,b,AM}, \quad (21)$$

где  $n_{H,4}$  – количество ионов водорода в растворе 4, моль;  $J_{H,F_+}$  – конвективный поток ионов водорода, переносимых с раствором 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;  $J_{H,b,AM}$  – поток ионов водорода в анионообменной мембране, моль/с.

Уравнение для расчета потока ионов водорода в анионообменной мембране следует из уравнения (21):

$$J_{H,b,AM} = -\frac{dn_{H,4}}{d\tau} + J_{H,F_+} + J_{H,m,F_+}, \quad (22)$$

Уравнение для скорости накопления сульфатных ионов в камере 4 имеет вид:

$$\frac{dn_{SO_4,4}}{d\tau} = -J_{SO_4,m,F_+} + J_{SO_4,F_+} + J_{SO_4,a,AM}, \quad (23)$$

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;  $J_{SO_4,F_+}$  – конвективный поток сульфатных ионов в кислотную камеру через фильтрационную мембрану  $F_+$ , моль/с;  $J_{SO_4,a,AM}$  – поток сульфатных ионов в анионообменной мембране, моль/с.

Скорость накопления сульфатных ионов в камере 4 равна сумме скоростей накопления в этой камере серной кислоты и соли амина:

$$\frac{dn_{\text{SO}_4,4}}{d\tau} = \frac{dn_{\text{SO}_4,4}}{d\tau} + \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{am},4}}{d\tau}. \quad (24)$$

Из уравнений (23) и (24) следует, что

$$\frac{dn_{\text{SO}_4,4}}{d\tau} + \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{am},4}}{d\tau} = -J_{\text{SO}_4,\text{m},\text{F}^+} + J_{\text{SO}_4,\text{F}^+} + J_{\text{SO}_4,\text{a},\text{AM}}, \quad (25)$$

Уравнение для потока сульфатных ионов в анионообменной мембране следует из уравнения (25):

$$J_{\text{SO}_4,\text{a},\text{AM}} = \frac{dn_{\text{SO}_4,4}}{d\tau} + \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{am},4}}{d\tau} + J_{\text{SO}_4,\text{m},\text{F}^+} - J_{\text{SO}_4,\text{F}^+}, \quad (26)$$

Эффективные числа переноса ионов по их потокам рассчитывали по уравнению (27):

$$T_i = \frac{|z_i| F J_i}{I}. \quad (27)$$

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

### ***Погрешности расчёта потоков и чисел переноса ионов через анионообменную мембрану***

Абсолютная ошибка потока амина  $J_{\text{am},\text{a},\text{AM}}$ , переносимого из основно-солевой камеры 3 через анионообменную мембрану в кислотную камеру 4, в соответствии с уравнением (20) равна абсолютной ошибке коэффициента наклона  $\frac{dn_{\text{am},4}}{d\tau}$ . Коэффициент наклона и его абсолютная ошибка

рассчитывались методом наименьших квадратов в надстройке Excel «Анализ данных», «Регрессия» по зависимости « $n_{am,4}$ » от « $\tau$ ».

Абсолютная ошибка определения потока ионов водорода  $J_{H,b,AM}$  в анионообменной мембране, направленного из кислотной камеры 4 в основно-солевую 3, рассчитывалась как сумма абсолютных ошибок трёх слагаемых в правой части этого уравнения:

$$\delta(J_{H,b,AM}) = \delta\left(\frac{dn_{H,4}}{d\tau}\right) + \delta(J_{H,F+}) + \delta(J_{H,m,F+}). \quad (28)$$

Абсолютную ошибку скорости накопления ионов водорода в кислотной камере 4  $\delta\left(\frac{dn_{H,4}}{d\tau}\right)$  рассчитывали методом наименьших квадратов в координатах « $n_{H,4}$ » – « $\tau$ » так же, как и абсолютную ошибку потока амина  $J_{am,a,AM}$ .

Абсолютная ошибка потока ионов водорода  $\delta(J_{H,F+})$ , переносимых раствором серной кислоты через фильтрационную мембрану  $F_+$ , рассчитывалась по формуле:

$$\delta(J_{H,F+}) = \left( \varepsilon(c_{H^+}) + \varepsilon\left(\frac{dV_{H_2SO_4}}{d\tau}\right)_{F_+} \right) J_{H,F+}, \quad (29)$$

где  $\varepsilon(c_{H^+})$  и  $\varepsilon\left(\frac{dV_{H_2SO_4}}{d\tau}\right)_{F_+}$  – относительные ошибки определения концентрации ионов водорода в растворе серной кислоты и скорости фильтрации раствора серной кислоты через мембрану  $F_+$  соответственно.

Абсолютная ошибка потока ионов водорода  $\delta(J_{H,m,F+})$ , переносимых электромиграцией в растворе серной кислоты, находящемся в порах фильтрационной мембраны  $F_+$ , рассчитывалась по формуле:

$$\delta(J_{H,m,F+}) = (\varepsilon(I) + \varepsilon(t_{H,F+}))J_{H,m,F+} \quad (30)$$

где  $\varepsilon(I)$  и  $\varepsilon(t_{H,F+})$  – относительные ошибки величины постоянного тока и электромиграционного числа переноса иона водорода в растворе серной кислоты.

Электромиграционное число переноса ионов водорода в растворе серной кислоты, находящейся в порах фильтрующей мембраны, при концентрациях около 1 моль-экв/л принято равным числу переноса ионов водорода в объеме раствора серной кислоты.

Абсолютная ошибка определения потока сульфат-ионов  $\delta(J_{SO_4,a,AM})$  в анионообменной мембране, направленного из кислотной камеры 4 в основно-солевую 3, рассчитывалась как сумма абсолютных ошибок четырех слагаемых в правой части этого уравнения:

$$\delta(J_{SO_4,a,AM}) = \delta\left(\frac{dn_{H_2SO_4,4}}{d\tau}\right) + \delta\left(\frac{1}{2} \frac{dn_{am,4}}{d\tau}\right) + \delta(J_{SO_4,m,F+}) - \delta(J_{SO_4,F+}). \quad (31)$$

Абсолютная ошибка накопления серной кислоты в камере 4  $\delta\left(\frac{dn_{H_2SO_4,4}}{d\tau}\right)$  (равна абсолютной ошибке накопления сульфат-иона в этом растворе) в два раза меньше абсолютной ошибки скорости накопления ионов водорода  $\delta\left(\frac{dn_{H,4}}{d\tau}\right)$  в этой камере:

$$\delta\left(\frac{dn_{H_2SO_4,4}}{d\tau}\right) = \frac{1}{2} \delta\left(\frac{dn_{H,4}}{d\tau}\right). \quad (32)$$

Абсолютная ошибка потока сульфат-ионов  $\delta(J_{H,m,F+})$ , переносимых электромиграцией в растворе серной кислоты, находящемся в порах фильтрационной мембраны  $F_+$ , рассчитывалась по формуле:

$$\delta(J_{\text{SO}_4, \text{m}, \text{F}+}) = (\varepsilon(I) + \varepsilon(t_{\text{SO}_4, \text{F}+})) J_{\text{SO}_4, \text{m}, \text{F}+}. \quad (33)$$

Абсолютная ошибка потока сульфат-ионов  $\delta(J_{\text{SO}_4, \text{F}+})$ , переносимых раствором серной кислоты через фильтрационную мембрану  $\text{F}+$ , рассчитывалась по формуле:

$$\delta(J_{\text{SO}_4, \text{F}+}) = \left( \varepsilon(c_{\text{SO}_4, \text{F}+}) + \varepsilon\left(\frac{dV_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{d\tau}\right)_{\text{F}+} \right) J_{\text{SO}_4, \text{F}+}, \quad (34)$$

где  $\varepsilon(c_{\text{SO}_4, \text{F}+}) = \varepsilon(c_{\text{H}, \text{F}+})$  – относительная ошибка определения концентрации сульфат-ионов в растворе серной кислоты.

Абсолютные ошибки чисел переноса ионов рассчитывались по абсолютным ошибкам потоков ионов, их потокам и числам переноса ионов:

$$\delta T_i = (\varepsilon(J_i) + \varepsilon(I)) J_i, \quad (35)$$

или

$$\delta T_i = \left( \frac{\delta(J_i)}{J_i} + \varepsilon(I) \right) J_i. \quad (36)$$

Электрохимическая ячейка, применяемая для определения потоков ионов через исследуемую мембрану А (рисунок 32), имеет активную площадь каждой мембраны  $9 \text{ см}^2$ , длина активной зоны каждой мембраны равна  $6 \text{ см}$ , ширина  $1,5 \text{ см}$ . Рамки, разделяющие мембраны и образующие камеры, выполнены из полиэтилена толщиной  $1 \text{ мм}$ . Для исключения смыкания соседних мембраны в камерах использовались сетчатые сепараторы. Толщина камер и тип сепараторов соответствует тем, которые используются в промышленных электродиализных аппаратах. В качестве катода и анода использовался платинированный титан. Растворы подавались в камеры  $1, 3, 4, 6$  ячейки и отводились из них вдоль длинной стороны каждой мембраны через

внутренние коллекторы, как и в промышленных электродиализных аппаратах. В фильтрующие камеры 2, 5 растворы подавались через внешние коллекторы.

В качестве анионообменной мембраны использовалась мембрана Ralex АМН-PES (Mega, Чехия). В качестве мембран  $F_1$ ,  $F_-$  и  $F_+$  и  $F_2$  использовались ультрафильтрационные фторопластовые композиционные гидрофобные мембраны типа УФФК (средний диаметр пор 0,05 мкм), выпускаемые ЗАО НТЦ Владипор, Россия.

Гидравлическая схема включала насосы, обеспечивавшие независимую циркуляцию растворов через камеры 1, 3, 4, 6 электрохимической ячейки и подачу растворов в фильтрующие камеры 2, 5 с заданными скоростями. В каждом гидравлическом цикле использовался стеклянный градуированный цилиндр для измерения объема раствора, циркулирующего через каждую камеру (объемы растворов в каждой камере и трубках, подводящих к электрохимической ячейке и отводящих растворы из нее, также учитывались). Гальваностатический режим в каждом эксперименте задавался с помощью стабилизированного источника постоянного тока Б5-50. Все эксперименты проводились при температуре  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

Для установления квазистационарного состояния в системе «исследуемая мембрана – растворы» в течение 1 часа. перед основным экспериментом проводился предварительный эксперимент в тех же условиях, что и в последующем основном эксперименте. В момент перехода от предварительного к основному эксперименту заменялись растворы в камерах 3 и 4 (рисунок 32). Основной эксперимент при каждой плотности тока проводился в течение трех часов.

Исследование анионообменной мембраны проводили в системе «0,25 М диэтиламин + 0,25 М сульфат диэтиламония | 0,5 М серная кислота».

В процессе выполнения каждого эксперимента периодически измерялись объемы растворов в каждом цилиндре, далее рассчитывался текущий полный объем раствора в каждом цикле. Зависимость объема раствора в цикле, содержащем раствор 4, далее использовался для расчета

потоков и чисел переноса ионов через исследуемую мембрану. Из цилиндра, находящегося в гидравлическом цикле 4, в процессе экспериментов периодически отбирались пробы раствора для анализа. В растворе 4 определялась концентрация серной кислоты и соли амина.

Концентрации серной кислоты в растворе 4 определялись в пробах титрованием 0,1 моль-экв/л раствором гидроксида натрия с помощью автоматического титратора Titroline 6000. Для определения концентраций соли амина в пробах раствора 4 в них вначале вносили рассчитанные навески набухшего анионита АВ-17-8 в гидроксильной форме, отмытого деионизованной водой. Пробы с навесками анионита выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке до полного удаления из пробы серной кислоты и перевода катиона диэтиламмония в диэтиламин при периодическом контроле удельной электропроводности раствора с помощью кондуктометра Эксперт-002. Далее концентрацию амина в каждой пробе определяли его титрованием 0,1 моль-экв/л раствором соляной кислоты с помощью автоматического титратора.

Концентрации серной кислоты и соли амина, содержащиеся в растворе 4, далее использовались для расчета потоков и чисел переноса ионов через исследуемую мембрану.

### ***Биполярная мембрана***

В случае биполярной мембраны мешающим процессом является диффузия соли амина и электромиграция катиона амина из основно-солевой камеры в раствор кислоты, а также электромиграция сульфат-анионов из кислотной камеры в основно-солевую. Эти процессы являются нежелательными и снижают выход по току амина в биполярном электродиализе, а также приводят к загрязнению получаемой кислоты солью амина.

Электрохимическая ячейка, условия проведения эксперимента, а также методика определения концентраций серной кислоты и солей аминов в кислотной камере были аналогичны, описанным выше.

Биполярная мембрана аМБ-2м (рисунок 34) была исследована в системе «0,25 М амин + 0,25 М соль амина | 0,5 М серная кислота», где амин – диэтиламин (DEA), диметиламин (DMA) или этилендиамин (EDA).

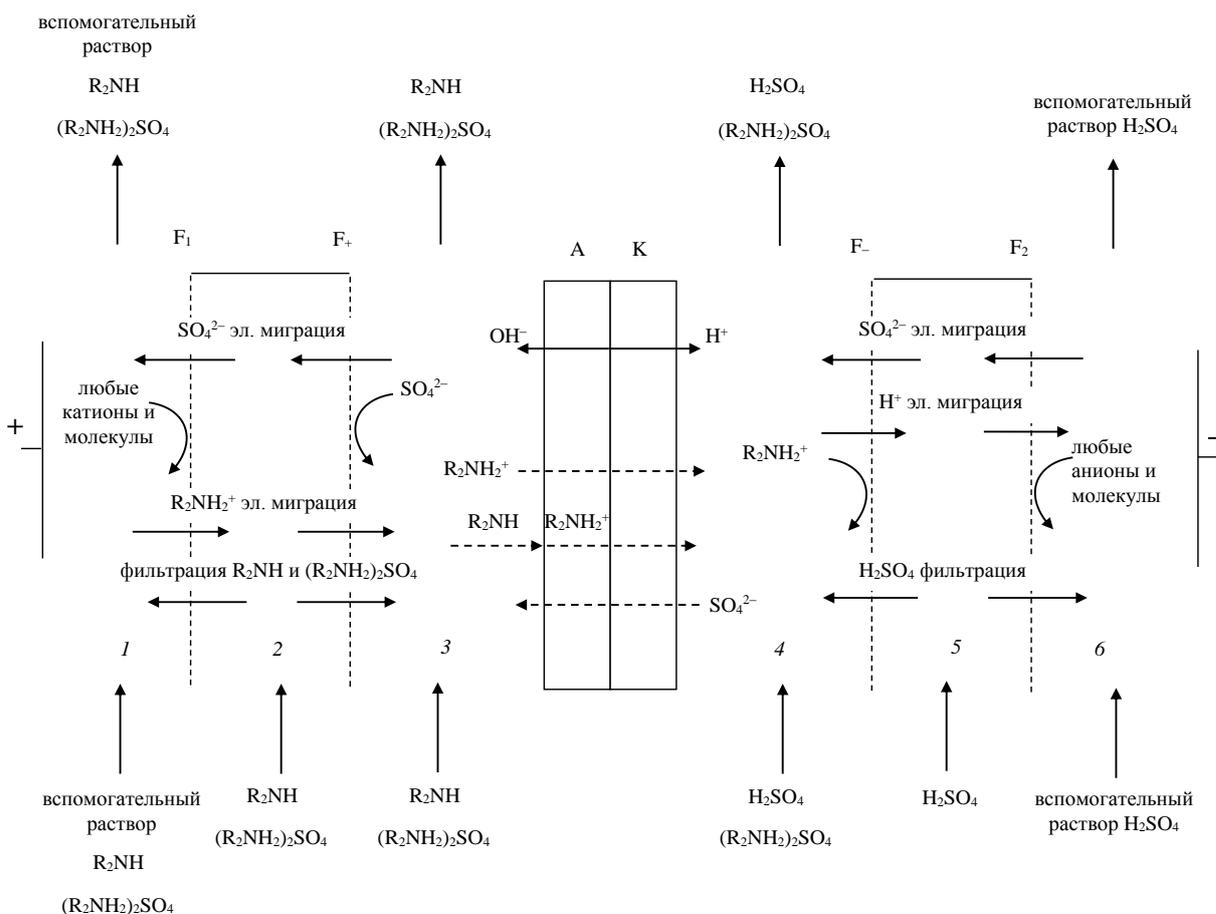


Рисунок 34 – Схема процессов переноса ионов через исследуемую биполярную мембрану в системе «раствор кислоты – раствор амина и его соли»

Концентрации серной кислоты и солей аминов, содержащихся в растворе 4, далее использовались для расчета потоков и чисел переноса ионов через исследуемую биполярную мембрану.

Электромиграционные потоки ионов водорода и сульфатных ионов через фильтрационную мембрану  $F_-$  рассчитываются по известным числам переноса этих ионов в растворе серной кислоты по уравнению (18).

Конвективный поток ионов водорода и сульфатных ионов через фильтрационную мембрану  $F_-$  рассчитывается по их концентрациям  $\nu_{i,c}$  и скорости фильтрации раствора  $\nu_{k,об}$  через мембрану  $F_-$  по уравнению (19).

Скорость накопления катионов аминов в растворе 4 рассчитывали по уравнению (37):

$$J_{am,a,bm} = \frac{dn_{am,4}}{d\tau}, \quad (37)$$

где  $n_{am,4}$  – количество катионов диэтиламмония в растворе 4, моль;  $\tau$  – время, с;  
 $J_{am,a,bm}$  – поток катионов диэтиламмония в кислотную камеру через биполярную мембрану, моль/с.

Расчет потока ионов водорода в катионообменном слое биполярной мембраны производится по уравнению (38):

$$J_{H,a,bm} = -J_{H,F-} + J_{H,m,F-} + \frac{dn_{H,4}}{d\tau}, \quad (38)$$

где  $J_{H,a,bm}$  – поток ионов водорода в биполярной мембране, моль/с;  $J_{H,F-}$  – конвективный поток ионов водорода, переносимых с раствором 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;  $n_{H,4}$  – количество ионов водорода в растворе 4, моль.

Уравнение для потока сульфатных ионов в биполярной мембране имеет вид:

$$J_{\text{SO}_4, \text{b, bm}} = J_{\text{SO}_4, \text{F}^-} + J_{\text{SO}_4, \text{m, F}^-} - \frac{dn_{\text{H}_2\text{SO}_4, 4}}{d\tau} - \left| \frac{z_{\text{am}}}{z_{\text{A}}} \right| \frac{dn_{\text{am}, 4}}{d\tau}, \quad (39)$$

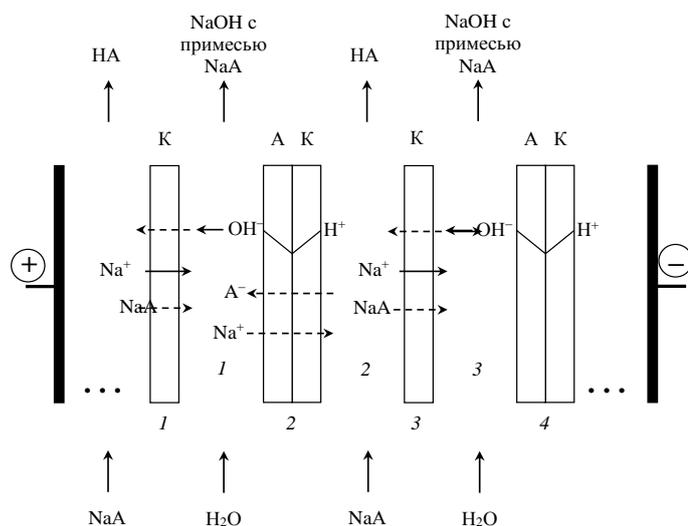
где  $J_{\text{SO}_4, \text{b, bm}}$  – поток сульфатных ионов через биполярную мембрану, моль/с;  $J_{\text{SO}_4, \text{F}^-}$  – конвективный поток сульфатных ионов в кислотную камеру через фильтрационную мембрану  $\text{F}^-$ , моль/с;  $J_{\text{SO}_4, \text{m, F}^-}$  – электромиграционный поток сульфатных ионов из кислотной камеры через фильтрационную мембрану  $\text{F}^-$ , моль/с;  $n_{\text{H}_2\text{SO}_4, 4}$  – количество сульфатных ионов в камере 4, моль;  $z_{\text{am}}$  – заряд катиона амина;  $z_{\text{A}}$  – заряд аниона кислоты;  $n_{\text{am}, 4}$  – количество катионов диэтиламмония в растворе 4, моль.

Вывод уравнений (38) и (39) осуществлялся аналогично выводу уравнений (22) и (26) для анионообменной мембраны. Эффективные числа переноса ионов по их потокам рассчитывали по уравнению (27).

### 3.1.2 Применение метода к системам, содержащим органические кислоты

#### *Катионообменная мембрана*

Для получения органических кислот, как и в случае получения аминов, используют электродиализаторы с двухкамерными элементарными ячейками (рисунок 35). Каждая элементарная ячейка лабораторного электродиализатора включала в себя кислотно-солевую и щелочную камеры, образованные последовательно расположенными катионообменной и биполярной мембранами. Нежелательным процессом переноса через катионообменную мембрану является диффузия аниона соли из кислотно-солевой камеры в раствор щелочи, а также электромиграция ионов гидроксила через катионообменную мембрану. Эти процессы являются нежелательными и снижают выход по току амина в биполярном электродиализе, а также приводят к загрязнению получаемой кислоты солью амина.



Сплошные стрелки – основные процессы переноса ионов, пунктирные – нежелательные процессы переноса.

Рисунок 35 – Схема фрагмента мембранного пакета электродиализного аппарата, предназначенного для получения органической кислоты из ее соли

Ячейка для исследования (рисунок 36) и условия проведения эксперимента были аналогичны, описанным выше для системы, содержащей аминны.

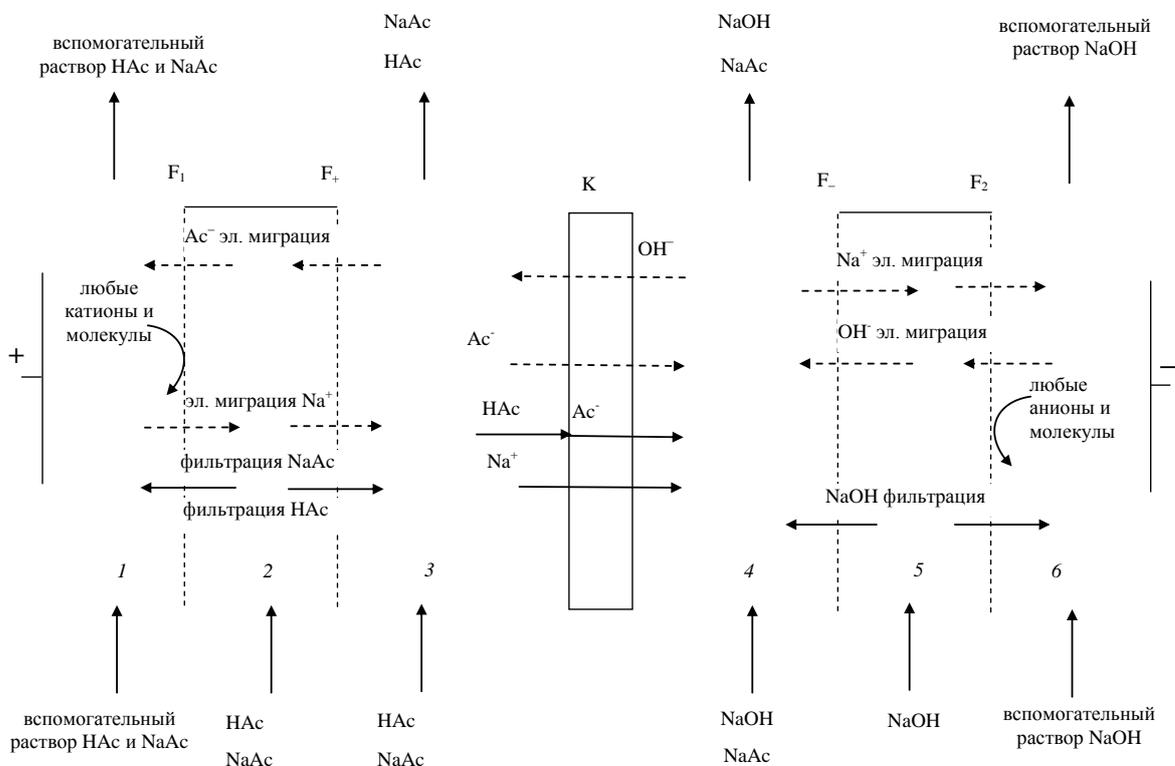


Рисунок 36 – Схема процессов переноса ионов и молекул через исследуемую катионообменную мембрану в системе «раствор щелочи – раствор органической кислоты и ее соли»

Из цилиндров, находящихся в гидравлических циклах 3 и 4, в процессе экспериментов периодически отбирались пробы растворов для анализа. В растворе 3 определялась концентрация органической кислоты и ее соли. В растворе 4 определялась концентрация гидроксида натрия и соли органической кислоты.

Концентрации гидроксида натрия в растворе 4 определялись в пробах титрованием 0,1 моль-экв/л раствором соляной кислоты с помощью автоматического титратора Titroline 6000. Для определения концентраций соли органической кислоты в пробах растворов 4 в них вначале вносили рассчитанные навески набухшего анионита КУ-2-8 в водородной форме, отмытого деионизованной водой, и выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке до полного удаления из пробы гидроксида натрия и перевода аниона кислоты в кислоту с периодическим контролем удельной электропроводности раствора с помощью кондуктометра Эксперт-002. Далее концентрацию кислоты в пробе определяли титрованием 0,1 моль-экв/л раствором гидроксида натрия с помощью автоматического титратора.

Концентрации органической кислоты в пробах растворов 3 определяли их прямым титрованием 0,1 моль-экв/л раствором гидроксида натрия с помощью автоматического титратора. Концентрации соли в пробах растворов кислотной камеры определяли так же, как и в пробах растворов щелочной камеры. Концентрации щелочи и солей органических кислот, содержащихся в растворе 4, далее использовались для расчета потоков и чисел переноса ионов через исследуемую катионообменную мембрану. Электромиграционные потоки ионов натрия и гидроксида через фильтрационную мембрану  $F_{-}$  рассчитываются по известным числам переноса этих ионов в растворе гидроксида натрия по уравнению (18).

Конвективный поток ионов натрия и гидроксида через фильтрационную мембрану  $F_{-}$  рассчитывается по их концентрациям  $v_i c$  и скорости фильтрации раствора  $v_{k,об}$  через мембрану  $F_{-}$  по уравнению (19).

Скорость накопления анионов кислоты в растворе 4 рассчитывали по уравнению (40):

$$J_{A,b,cm} = \frac{dn_{A,4}}{d\tau} \quad (40)$$

где  $n_{A,4}$  – количество анионов органической кислоты в растворе 4, моль;  $\tau$  – время, с;  $J_{A,b,cm}$  – поток анионов органической кислоты в щелочную камеру из катионообменной мембраны, моль/с.

Расчет потока ионов гидроксила в катионообменной мембране производится по уравнению (41):

$$J_{OH,a,cm} = J_{NaOH,F-} + J_{OH,m,F-} - \frac{dn_{OH,4}}{d\tau} \quad (41)$$

где  $J_{OH,a,cm}$  – поток ионов гидроксила в катионообменной мембране, моль/с;  $J_{NaOH,F-}$  – конвективный поток ионов гидроксила, переносимых с раствором гидроксида натрия в щелочную камеру через фильтрационную мембрану  $F_-$ , моль/с;  $J_{OH,m,F-}$  – электромиграционный поток ионов гидроксила в щелочную камеру через фильтрационную мембрану  $F_-$ , моль/с;  $n_{OH,4}$  – количество ионов гидроксила в растворе 4, моль.

Уравнение для потока ионов натрия в катионообменной мембране имеет вид:

$$J_{Na,b,cm} = -J_{NaOH,F-} + J_{Na,m,F-} + \frac{dn_{NaOH,4}}{d\tau} + |z_A| \frac{dn_{A,4}}{d\tau} \quad (42)$$

где  $J_{Na,b,cm}$  – поток ионов натрия в катионообменной мембране, моль/с;  $J_{NaOH,F-}$  – конвективный поток ионов натрия, переносимых с раствором гидроксила натрия в щелочную камеру через фильтрационную мембрану  $F_-$ , моль/с;  $J_{Na,m,F-}$  – электромиграционный поток ионов натрия из щелочной камеры через фильтрационную мембрану  $F_-$ , моль/с;  $z_A$  – заряд аниона кислоты;  $n_{NaOH,4}$  – количество ионов натрия в камере 4, моль;  $n_{A,4}$  – количество анионов органической кислоты в растворе 4, моль.

Вывод уравнений (41) и (42) осуществлялся аналогично выводу уравнений (22) и (26) для анионообменной мембраны в системе с аминами. Эффективные числа переноса ионов по их потокам рассчитывали по уравнению (27).

### **Биполярная мембрана**

В случае биполярной мембраны мешающим процессом является диффузия аниона соли из кислотно-солевой камеры в раствор щелочи, а также электромиграция ионов натрия из щелочной камеры в кислотно-солевую. Все эти процессы являются нежелательными и снижают выход по току органической кислоты в биполярном электродиализе, а также приводят к загрязнению получаемой щелочи солью органической кислоты. Схема ячейки и процессов переноса ионов и молекул через исследуемую биполярную мембрану в системе «раствор щелочи – раствор органической кислоты и ее соли» представлена на рисунке 37.

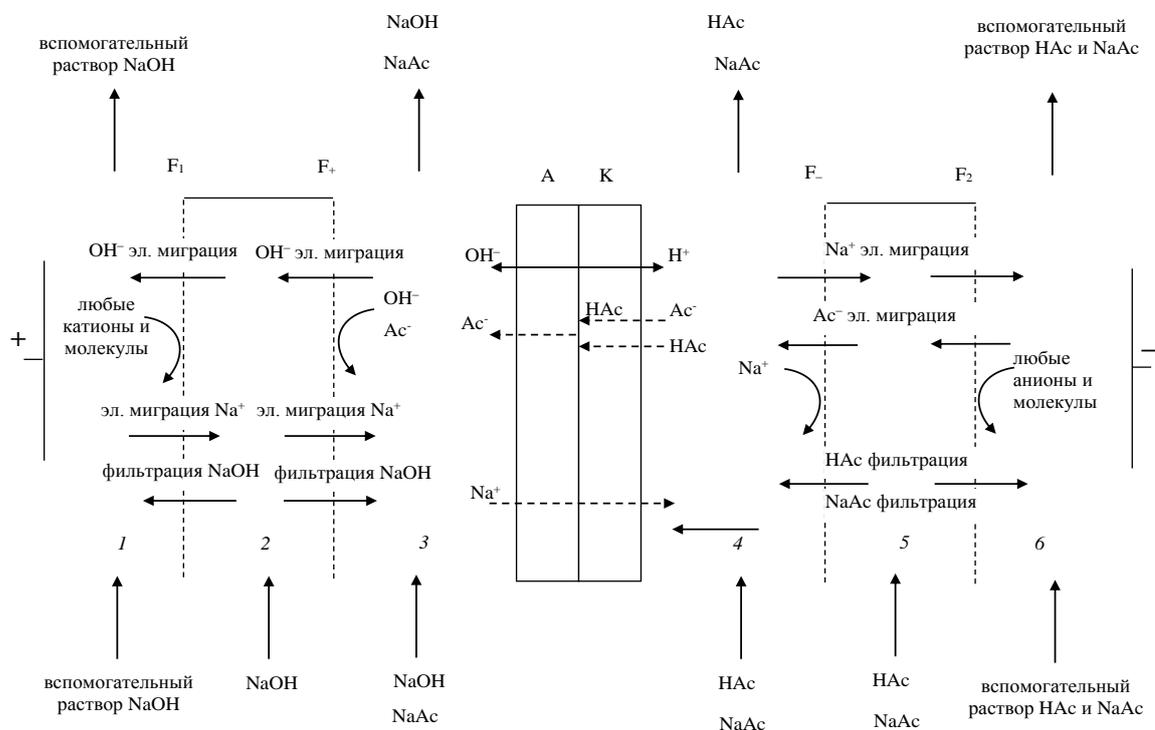


Рисунок 37 – Схема процессов переноса ионов и молекул через исследуемую биполярную мембрану в системе «раствор щелочи – раствор органической кислоты и ее соли»

Ячейка для исследования, условия проведения эксперимента, а также методика определения концентраций гидроксида натрия и солей органических кислот в щелочной камере 3 (рисунок 37) были аналогичны, описанным выше для катионообменной мембраны в системе с органическими кислотами.

Концентрации щелочи и солей органических кислот, содержащихся в растворе 3, далее использовались для расчета потоков и чисел переноса ионов через исследуемую биполярную мембрану.

Электромиграционные потоки ионов натрия и гидроксила через фильтрационную мембрану  $F_+$  рассчитываются по известным числам переноса этих ионов в растворе гидроксида натрия по уравнению (18).

Конвективный поток ионов натрия и гидроксила через фильтрационную мембрану  $F_+$  рассчитывается по их концентрациям  $\nu_i c$  и скорости фильтрации раствора  $\nu_{k,об}$  через мембрану  $F_+$  по уравнению (19).

Скорость накопления анионов кислоты в растворе 3 рассчитывали по уравнению (43):

$$J_{A,b,bm} = \frac{dn_{A,3}}{d\tau} \quad (43)$$

где  $J_{A,b,bm}$  – поток анионов органической кислоты в щелочную камеру через биполярную мембраны, моль/с;  $n_{A,3}$  – количество анионов органической кислоты в растворе 3, моль;  $\tau$  – время, с.

Расчет потока ионов гидроксила в биполярной мембране производится по уравнению (44):

$$J_{OH,b,bm} = -J_{NaOH,F+} + J_{OH,m,F+} + \frac{dn_{OH,3}}{d\tau} \quad (44)$$

где  $J_{OH,b,bm}$  – поток ионов гидроксила в биполярной мембране, моль/с;  $J_{NaOH,F+}$  – конвективный поток ионов гидроксила, переносимых с раствором

гидроксида натрия в щелочную камеру через фильтрационную мембрану  $F_{+}$ , моль/с;  $J_{OH,m,F+}$  – электромиграционный поток ионов гидроксила в щелочную камеру через фильтрационную мембрану  $F_{+}$ , моль/с;  $n_{OH,3}$  – количество ионов гидроксила в растворе 3, моль.

Уравнение для потока ионов натрия в биполярной мембране имеет вид:

$$J_{Na,a,bm} = J_{NaOH,F+} + J_{Na,m,F+} - \frac{dn_{NaOH,3}}{d\tau} - |z_A| \frac{dn_{A,3}}{d\tau} \quad (45)$$

где  $J_{Na,a,bm}$  – поток ионов натрия через биполярную мембрану, моль/с;  $J_{NaOH,F+}$  – конвективный поток ионов натрия, переносимых с раствором гидроксида натрия в щелочную камеру через фильтрационную мембрану  $F_{+}$ , моль/с;  $J_{Na,m,F+}$  – электромиграционный поток ионов натрия из щелочной камеры через фильтрационную мембрану  $F_{+}$ , моль/с;  $n_{NaOH,3}$  – количество ионов натрия в камере 3, моль;  $z_A$  – заряд аниона кислоты;  $n_{A,3}$  – количество анионов органической кислоты в растворе 3, моль.

Вывод уравнений (44) и (45) осуществлялся аналогично выводу уравнений (22) и (26) для анионообменной мембраны в системе с аминами. Эффективные числа переноса ионов по их потокам рассчитывали по уравнению (27).

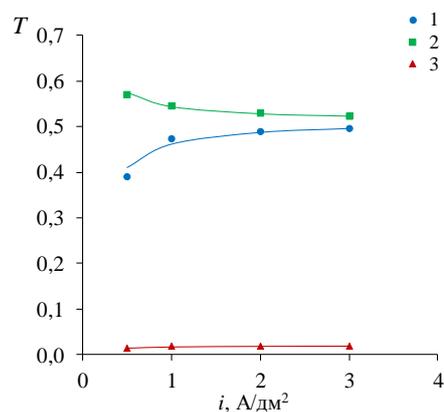
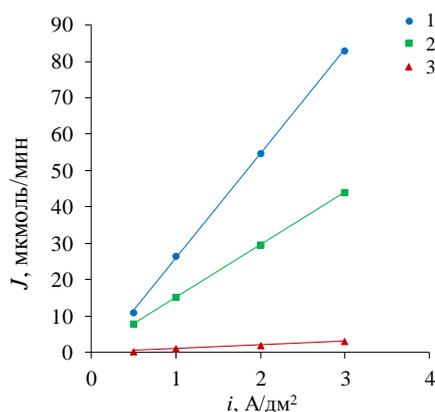
### 3.2 Примеры использования метода в системах, содержащих амины или органические кислоты

Из зависимостей потоков ионов через анионообменную мембрану Ralex АМН (рисунок 38а) видно, что потоки ионов водорода и сульфатных анионов линейно возрастают с увеличением плотности тока. Это объясняется существенным вкладом миграционной составляющей в потоки этих ионов. Поток ионов водорода (рисунок 38а, кривая 1) через анионообменную

мембрану Ralex АМН намного больше потока сульфатных ионов (рисунок 38а, кривая 2), а эффективные числа переноса противоиона (сульфатный ион) и ко-иона (ион водорода) близки к 0,5 (рисунок 38б). Это свидетельствует о низкой селективности анионообменной мембраны, находящейся в исследуемой системе.

Необходимо отметить необычное направление потока катионов диэтиламмония в фазе анионообменной мембраны, который направлен против электрического поля в сторону анода (рисунок 32). Можно было бы предположить, что катионы диэтиламмония диффундируют в мембране вместе с сульфатными анионами. Однако это предположение противоречит увеличению потока катионов диэтиламмония с ростом плотности тока через мембрану, так как диффузионный поток должен оставаться постоянным и не зависеть от плотности тока. Увеличение потока катионов диэтиламмония с ростом плотности через анионообменную мембрану в камеру с серной кислотой (рисунок 32) может объясняться тем, что катионы диэтиламмония увлекаются гидратированными сульфатными ионами (10,7 [84, 112]), миграционный поток которых на порядок превышает поток катионов диэтиламмония.

К переносу катиона диэтиламмония из основно-солевой камеры 3 (рисунок 32) 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. Аналогичный механизм протонирования-депротонирования молекул аммиака и ионов аммония сопровождает их перенос через катионообменную мембрану в электродиализном процессе концентрирования нитрата аммония [97] и через анионообменную мембрану при электродиализе раствора хлорида аммония [130] и при диффузии хлорида аммония через анионообменную мембрану [34].



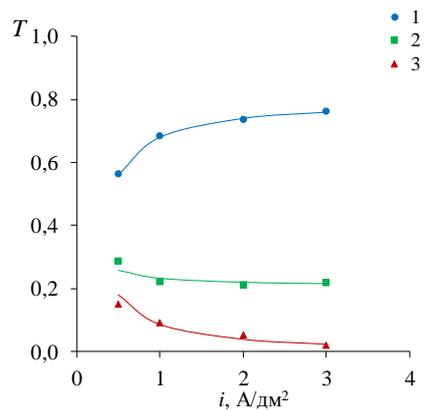
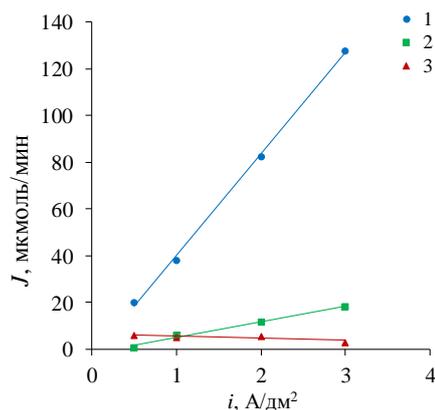
*a*

*б*

*1* – ионы водорода, *2* – сульфат-анионы, *3* – катионы диэтиламмония.  
 Рисунок 38 – Зависимости потоков (*a*) и эффективных чисел переноса (*б*) ионов через анионообменную мембрану Ralex АМН от плотности электрического тока в системе «1 моль-экв/л раствор серной кислоты | мембрана | раствор смеси 0,5 моль-экв/л диэтиламина и 0,25 моль-экв/л сульфата диэтиламмония»

Заметный диффузионный поток сульфатных ионов наблюдается через биполярную мембрану (рисунок 39). 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 рисунке 38а и рисунке 39а).



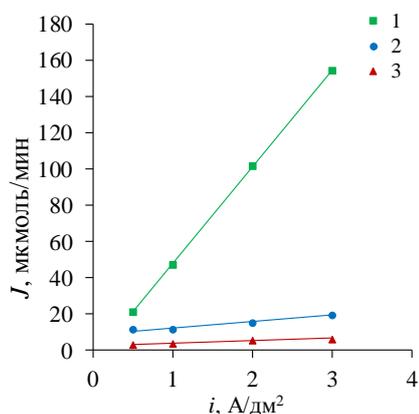
*a*

*б*

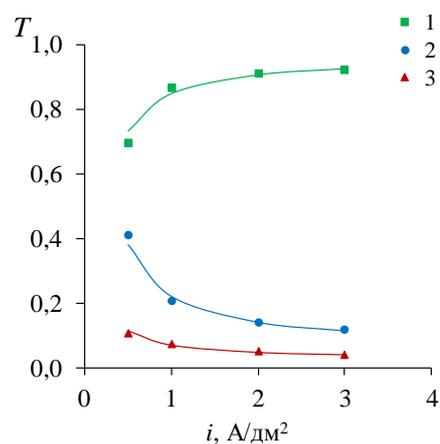
*1* – ионы водорода, *2* – сульфат-анионы, *3* – катионы диэтиламмония.  
 Рисунок 39 – Зависимости потоков (*a*) и эффективных чисел переноса (*б*) ионов через биполярную мембрану аМБ-2м от плотности электрического тока в системе «1 моль-экв/л раствор серной кислоты | мембрана | раствор смеси 0,5 моль-экв/л диэтиламина и 0,25 моль-экв/л сульфата диэтиламмония»

Аналогичные зависимости наблюдаются для катионообменных и биполярных мембран в системах с органическими кислотами (рисунки 40, 41). 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 1,8 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 ко-ионов: 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 [128].



*а*



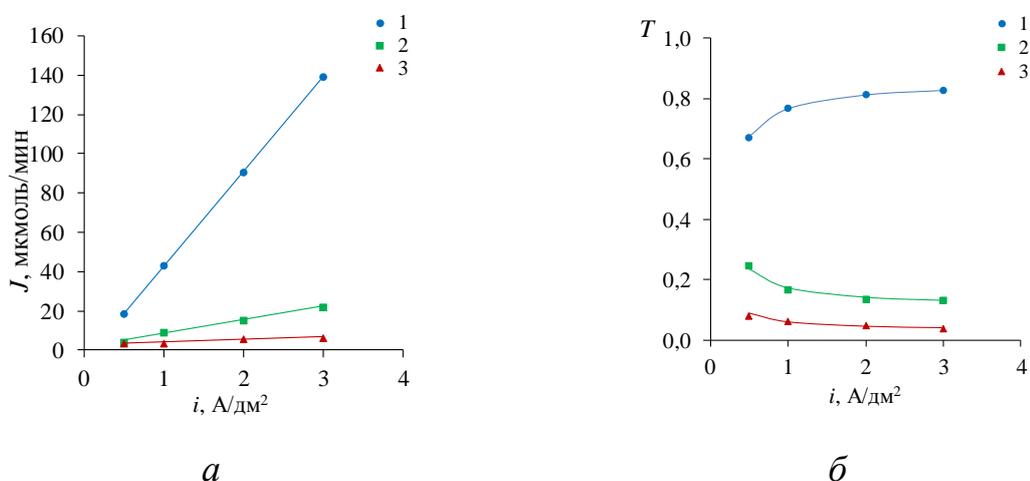
*б*

1 – катионы натрия, 2 – гидроксил-анионы, 3 – ацетат-анионы.

Рисунок 40 – Зависимости потоков (*а*) и эффективных чисел переноса (*б*) ионов через катионообменную мембрану Ralex CMH от плотности электрического тока в системе «1 М раствор гидроксида натрия | 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 (рисунок 41), что также вызвано более низкой электрической подвижностью ионов натрия по сравнению с подвижностью сульфатных анионов. В водном растворе предельная электрическая подвижность иона натрия ( $50,1 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$ ) примерно в 1,6 раза ниже, чем подвижность сульфатных ионов ( $80,0 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$ ).

Потоки и эффективные числа переноса ионов катиона диэтиламмония почти в два раза ниже, чем ацетатного аниона (кривые 3 на рисунках 38 и 40).



*1* – гидроксил-анионы, *2* – катионы натрия, *3* – ацетат-анионы.  
 Рисунок 41 – Зависимости потоков (*а*) и эффективных чисел переноса (*б*) ионов через биполярную мембрану аМБ-2м от плотности электрического тока в системе «1 М раствор гидроксида натрия | мембрана | раствор смеси 0,5 М уксусной кислоты и 0,5 М ацетата натрия»

Близкие закономерности наблюдаются для биполярных (таблица 3) и анионообменных (таблица 2) мембран, находящихся в системах, содержащих диметиламин с сульфатом диметиламмония и этилендиамин с сульфатом этилендиаммония, и для биполярных (таблица 5) и катионообменных (таблица 4) мембран, находящихся в системах, содержащих уксусную кислоту с ацетатом натрия, малоновую кислоту с малонатом натрия и лимонную кислоту с цитратом натрия.

Таблица 2 – Потoki и эффективные числа переноса ионов через анионообменную мембрану Ralex АМН от плотности электрического тока в системе «раствор серной кислоты – раствор амина и его соли»

	$i$ , А/дм <sup>2</sup>	$J_{ам}$ , мкмоль/ мин	$J_H$ , мкмоль/ мин	$J_{SO_4}$ , мкмоль/ мин	$T_{ам}$	$T_H$	$T_{SO_4}$
DEA	0,5	0,4±1,2	11±1	8±1	0,01±0,03	0,39±0,05	0,57±0,08
	1	1,0±0,9	27±2	15±1	0,02±0,02	0,47±0,04	0,55±0,04
	2	1,9±1,0	55±3	30±1	0,02±0,01	0,49±0,03	0,53±0,03
	3	3,0±0,7	83±4	44±1	0,02±0,01	0,49±0,03	0,52±0,02
DMA	0,5	0,9±0,8	13±1	8±1	0,03±0,03	0,45±0,04	0,58±0,05
	1	1,9±0,8	28±2	15±1	0,03±0,01	0,49±0,03	0,54±0,03
	2	3,6±0,9	58±3	29±1	0,03±0,01	0,51±0,03	0,52±0,02
	3	5,5±0,7	88±4	43±1	0,03±0,004	0,52±0,02	0,51±0,02
EDA	0,5	1,1±0,9	10±1	10±1	0,04±0,03	0,36±0,04	0,68±0,09
	1	1,5±0,8	23±2	18±1	0,03±0,02	0,40±0,03	0,62±0,05
	2	2,6±0,9	48±3	33±2	0,02±0,01	0,43±0,03	0,59±0,03
	3	3,9±1,0	73±4	49±2	0,02±0,01	0,44±0,03	0,59±0,02

Таблица 3 – Потoki и эффективные числа переноса ионов через биполярную мембрану аМБ-2м от плотности электрического тока в системе «раствор серной кислоты – раствор амина и его соли»

	$i$ , А/дм <sup>2</sup>	$J_{ам}$ , мкмоль/ мин	$J_H$ , мкмоль/ мин	$J_{SO_4}$ , мкмоль/ мин	$T_{ам}$	$T_H$	$T_{SO_4}$
DEA	0,5	6,2±0,9	20±1	0,9±0,7	0,15±0,03	0,56±0,04	0,29±0,23
	1	5,2±0,8	38±1	6,2±0,7	0,09±0,02	0,69±0,04	0,22±0,03
	2	5,8±0,8	82±3	12±1	0,05±0,01	0,74±0,03	0,21±0,02
	3	3,2±1,2	128±4	18±1	0,02±0,01	0,76±0,03	0,22±0,02
DMA	0,5	2,4±0,8	20±1	2,9±0,6	0,09±0,03	0,70±0,03	0,21±0,05
	1	2,5±0,9	46±2	3,7±0,8	0,04±0,01	0,82±0,03	0,13±0,03
	2	2,6±0,7	99±3	5,1±0,8	0,02±0,01	0,88±0,02	0,09±0,01
	3	2,8±0,9	152±4	6,6±1,1	0,02±0,01	0,90±0,02	0,08±0,01
EDA	0,5	1,4±1,1	18±1	3,8±1,4	0,10±0,08	0,63±0,03	0,27±0,10
	1	2,1±1,1	40±2	5,9±1,4	0,08±0,04	0,71±0,03	0,21±0,05
	2	3,3±0,8	84±3	11±1	0,06±0,02	0,75±0,02	0,19±0,02
	3	4,2±0,9	125±4	17±2	0,05±0,01	0,74±0,02	0,21±0,02

Таблица 4 – Потoki и эффективные числа переноса ионов через катионообменную мембрану Ralex СМН от плотности электрического тока в системе «раствор гидроксида натрия – раствор органической кислоты и ее соли»

	$i$ , А/дм <sup>2</sup>	$J_A$ , мкмоль/ мин	$J_{OH}$ , мкмоль/ мин	$J_{Na}$ , мкмоль/ мин	$T_A$	$T_{OH}$	$T_{Na}$
HAc	0,5	3,0±0,9	12±1	21±2	0,11±0,03	0,41±0,03	0,70±0,07
	1	4,0±0,8	12±2	48±2	0,07±0,01	0,21±0,02	0,87±0,05
	2	5,6±0,8	16±3	102±2	0,05±0,01	0,14±0,02	0,91±0,03
	3	6,6±0,9	20±5	155±3	0,04±0,01	0,12±0,02	0,92±0,03
H <sub>2</sub> Mal	0,5	1,1±1,0	9,2±1,2	21±3	0,08±0,08	0,33±0,02	0,75±0,1
	1	1,3±0,9	11±2	48±3	0,05±0,03	0,19±0,02	0,85±0,05
	2	1,7±0,7	16±3	99±3	0,03±0,01	0,15±0,02	0,88±0,03
	3	2,0±0,8	22±5	150±4	0,02±0,01	0,13±0,02	0,90±0,02
H <sub>3</sub> Cit	0,5	0,5±0,8	8,5±1,3	21±3	0,05±0,08	0,30±0,02	0,75±0,12
	1	0,5±1,0	11±2	47±4	0,03±0,05	0,19±0,02	0,83±0,07
	2	0,6±0,8	16±3	98±4	0,02±0,03	0,14±0,02	0,87±0,04
	3	0,6±0,8	19±5	151±4	0,01±0,01	0,11±0,02	0,90±0,03

Таблица 5 – Потoki и эффективные числа переноса ионов через биполярную мембрану аМБ-2м от плотности электрического тока в системе «раствор гидроксида натрия – раствор органической кислоты и ее соли»

	$i$ , А/дм <sup>2</sup>	$J_A$ , мкмоль/ мин	$J_{OH}$ , мкмоль/ мин	$J_{Na}$ , мкмоль/ мин	$T_A$	$T_{OH}$	$T_{Na}$
HAc	0,5	3,5±0,9	19±1	4,3±1,6	0,11±0,02	0,41±0,04	0,70±0,1
	1	3,6±0,9	43±2	9,4±1,7	0,07±0,02	0,21±0,03	0,87±0,03
	2	5,6±1,1	91±3	15±2	0,05±0,01	0,14±0,03	0,91±0,02
	3	6,6±0,9	139±4	22±2	0,04±0,01	0,12±0,03	0,92±0,01
H <sub>2</sub> Mal	0,5	0,9±0,8	18±1	8,5±2,3	0,08±0,06	0,33±0,02	0,75±0,08
	1	1,2±0,9	42±2	11±3	0,05±0,03	0,19±0,02	0,85±0,04
	2	1,7±0,9	89±3	19±3	0,03±0,02	0,15±0,02	0,88±0,02
	3	2,0±0,7	137±4	27±3	0,02±0,01	0,13±0,02	0,90±0,02
H <sub>3</sub> Cit	0,5	1,8±0,9	17±1	5,6±3,3	0,05±0,09	0,30±0,02	0,75±0,12
	1	1,7±1,0	43±2	8,4±3,7	0,03±0,05	0,19±0,02	0,83±0,07
	2	2,8±0,8	91±3	13±4	0,02±0,02	0,14±0,02	0,87±0,03
	3	2,9±0,8	141±4	18±4	0,01±0,01	0,11±0,02	0,90±0,02

Полученные данные в дальнейшем использованы для сравнения с результатами, полученными в ходе исследования процессов получения аминов и органических кислот из их солей.

## **4 Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран и электродиализного процесса получения аминов из их солей**

### **4.1 Диффузионная проницаемость анионообменных мембран**

Исследование диффузионной проницаемости метиламина  $(MA)_2H_2SO_4$ , диметиламина  $(DMA)_2H_2SO_4$ , диэтиламина  $(DEA)_2H_2SO_4$  и этилендиамина  $EDA H_2SO_4$  через гетерогенные анионообменные мембраны MA-40, MA-40л, MA-41 ("Щекиноазот", Россия) [37] и мембраны Ralex AMH (Mega, Чехия) [110] показало, что дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости слабо зависит от концентрации (рисунки 42, 43). Это объясняется сильным доннановским исключением катионов аминов из гелевой фазы мембраны. Следовательно, диффузия солей аминов происходит в основном через поры мембраны, а дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости остается практически постоянным.

Наибольшей диффузионной проницаемостью обладает мембрана MA-40л (рисунок 42). Это может быть связано с тем, что лавсановая армировка жестко фиксирует мембрану, поэтому при ее набухании образуется большое количество макропор, через которые происходит диффузионный перенос сульфата диэтиламмония. Мембрана MA-40 обладает самой низкой проницаемостью для сульфата диэтиламмония. Капрон более эластичен, чем лавсан, поэтому доля пор не увеличивается при набухании мембраны MA-40. Кроме того, мембрана MA-40 обладает самой высокой обменной емкостью [111, 161] среди исследуемых в данной работе анионообменных мембран. С увеличением обменной емкости мембраны возникает большее доннановское исключение ко-ионов (катионов аминов) из гелевой фазы исследуемой мембраны, что в свою очередь препятствует диффузионному переносу солей аминов в гелевой фазе мембраны.

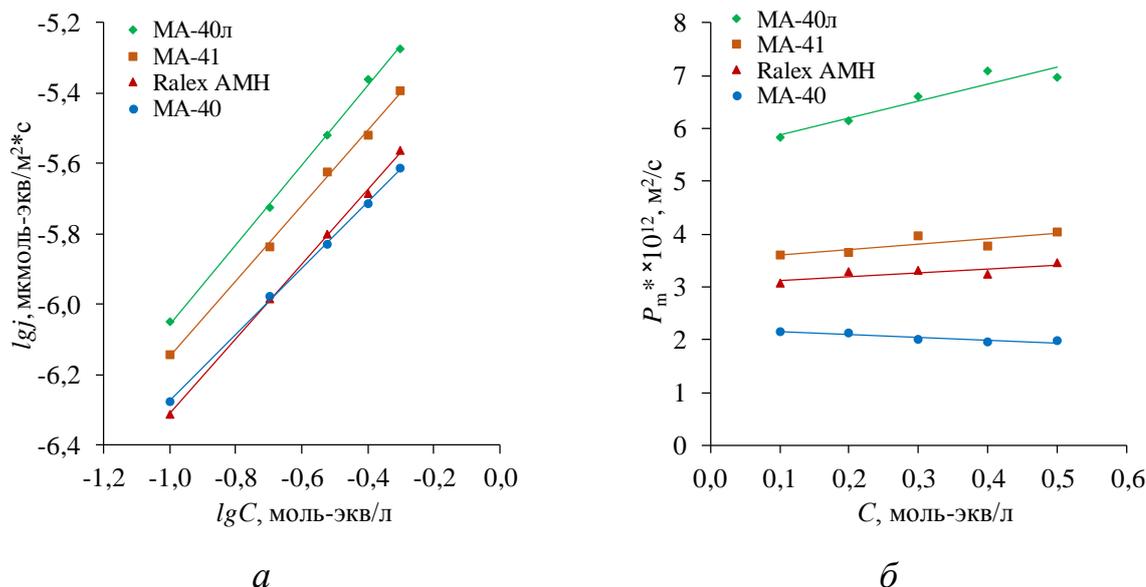


Рисунок 42 – Концентрационные зависимости потока сульфата диэтиламмония в билогарифмических координатах (а) и дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости сульфата диэтиламмония (б) через анионообменные мембраны

Диффузионный перенос через анионообменные мембраны солей аминов различной природы уменьшается с ростом их молярной массы. Коэффициент диффузионной проницаемости сернокислой соли простейшего представителя алифатических аминов – метиламина – примерно в пять раз выше, чем коэффициент диффузионной проницаемости сульфата диэтиламмония (рисунок 43).

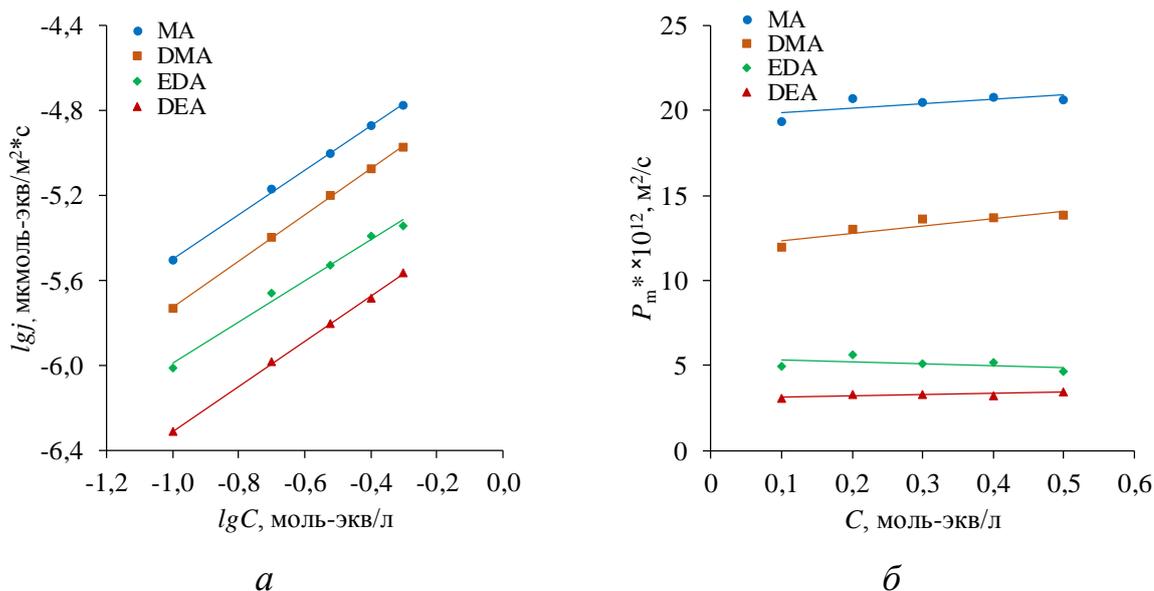


Рисунок 43 – Концентрационные зависимости потока солей аминов в билогарифмических координатах (а) и дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости (б) солей аминов через анионообменную мембрану Ralex AMH

## 4.2 Электрохимические характеристики биполярной мембраны в системе, содержащей амины

Для оценки области концентраций серной кислоты и амина, природы амина, а также диапазона плотностей тока, в которых можно использовать биполярную мембрану аМБ-2м в процессах получения серной кислоты и аминов из солей аминов, методом импедансной спектроскопии [137] были исследованы характеристики биполярной области, в которой протекает основной процесс – реакция диссоциации молекул воды, в результате которой образуются ионы водорода и гидроксила, используемые в электродиализном аппарате для получения амина и кислоты.

Для исследования влияния концентраций прилегающих растворов на электрохимические свойства биполярной мембраны измерения проводили в системе «раствор серной кислоты | раствор DEA,  $(\text{DEA})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ » в двух режимах: с различным соотношением концентраций диэтиламина и сульфата диэтиламония при постоянной концентрации серной кислоты и при различных концентрациях серной кислоты при постоянных концентрациях диэтиламина и сульфата диэтиламония. Исследования влияния природы амина на электрохимические характеристики биполярной мембраны проводили в системе «0,5 моль-экв/л раствор серной кислоты | раствор 0,25 моль-экв/л амина и 0,25 моль-экв/л сульфата амина», где амин – метиламин (МА), диметиламин (DMA), диэтиламин (DEA), этилендиамин ( $\text{EDA}\text{H}_2\text{SO}_4$ ), а сульфат амина –  $(\text{MA})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{DMA})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{DEA})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{EDA}\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно.

Из анализа полученных частотных спектров импеданса видно, что форма спектров биполярной мембраны аМБ-2м при всех плотностях тока в исследованном диапазоне частот примерно одинакова, а сопротивление биполярной области мембраны аМБ-2м с ростом приложенной плотности постоянного тока проходит через слабо выраженный максимум при плотности

тока  $0,009 \text{ A/дм}^2$  и далее уменьшается с увеличением плотности тока (рисунок 44).

Увеличение сопротивления биполярной области при малых ( $0-0,009 \text{ A/дм}^2$ ) токах связано с уменьшением концентрации подвижных ионов и увеличением толщины пространственного заряда на межфазной границе катионит | анионит [54, 56]. При плотности тока выше, чем  $0-0,009 \text{ A/дм}^2$ , сопротивление уменьшается из-за повышения концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в области пространственного заряда и миграцией их из биполярной области мембраны в прилегающие к ней растворы кислоты и смеси диэтиламина и сульфата диэтиламмония.

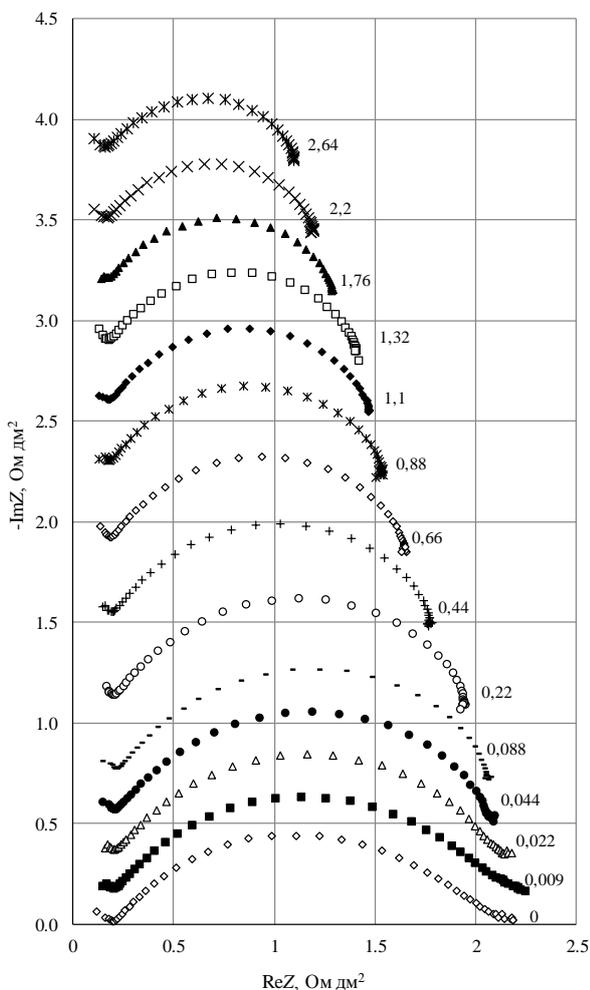
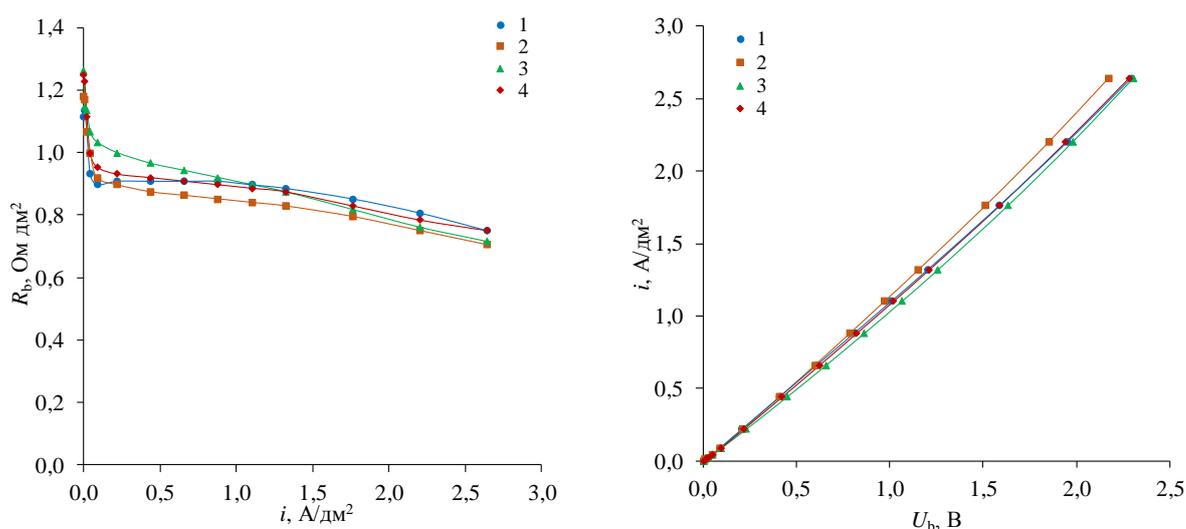


Рисунок 44 – Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны аМБ-2м при плотностях тока  $0-2,6 \text{ A/дм}^2$  в системе «диэтиламин, сульфат диэтиламмония – серная кислота»

Для оценки области концентраций серной кислоты и диэтиламина и диапазона плотностей тока, в которых можно использовать биполярную мембрану аМБ-2м в процессах получения серной кислоты и диэтиламина из сульфата диэтиламмония, были рассчитаны зависимости сопротивления биполярной области мембраны от плотности тока и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярной области от концентраций растворов, прилегающих к мембране. Концентрация серной кислоты, а также соотношение концентраций амина и его соли, практически не влияют на электрохимические характеристики биполярной мембраны аМБ-2м (рисунки 45, 46), что позволяет сделать вывод о том, что ее можно использовать во всем диапазоне исследуемых концентраций раствора серной кислоты и раствора смеси амина и его соли.

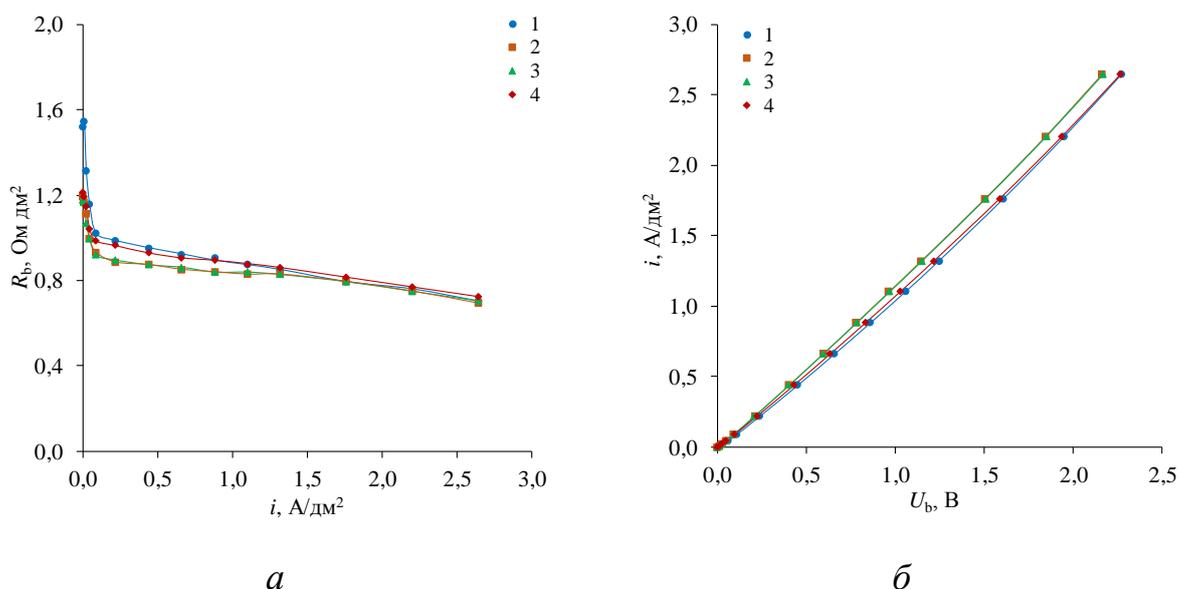


*a*

*б*

Концентрации серной кислоты: 1 – 0,25 моль-экв/л; 2 – 0,5 моль-экв/л;  
3 – 0,75 моль-экв/л; 4 – 1 моль-экв/л.

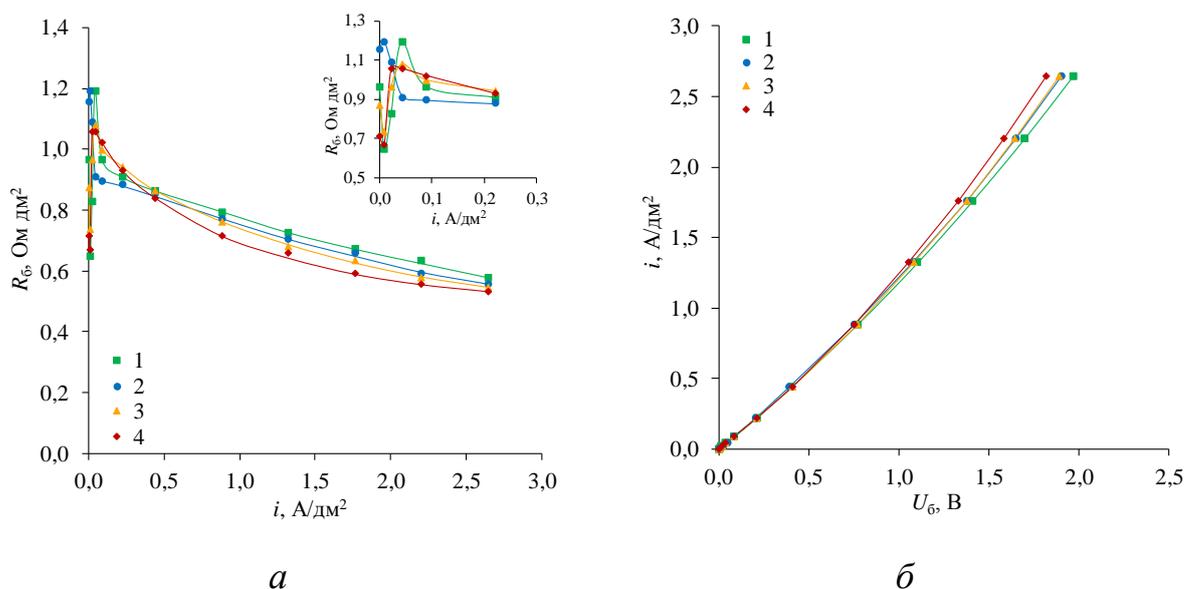
Рисунок 45 – Зависимости сопротивления биполярной области мембраны от плотности тока (*a*) и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярной области (*б*) в системе «раствор серной кислоты | 0,25 моль-экв/л диэтиламин, 0,25 моль-экв/л сульфат диэтиламмония»



Соотношения концентрации диэтиламина и его соли: 1 – 0,5 моль-экв/л  $\text{DEAH}_2\text{SO}_4$ ; 2 – 0,375 моль-экв/л  $\text{DEAH}_2\text{SO}_4$  и 0,125 моль-экв/л DEA; 3 – 0,25 моль-экв/л  $\text{DEAH}_2\text{SO}_4$  и 0,25 моль-экв/л DEA; 4 – 0,125 моль-экв/л  $\text{DEAH}_2\text{SO}_4$  и 0,375 моль-экв/л DEA.

Рисунок 46 – Зависимости сопротивления биполярной области мембраны от плотности тока (а) и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярной области (б) в системе «0,25 моль-экв/л раствор серной кислоты | раствор смеси диэтиламина и сульфата диэтиламония»

Показано, что природа аминов практически не влияет на сопротивление биполярной области мембраны (рисунок 47). Концентрация солей в этой области много меньше концентрации ионов водорода и гидроксидов при плотностях тока выше 0,04 А/ $\text{dm}^2$ . Так как в этом случае ионы водорода и гидроксидов являются основными переносчиками электрического тока, то именно они определяют сопротивление биполярной области мембраны. Малая величина плотности тока, при котором наблюдается максимум на зависимостях сопротивления биполярной области от плотности тока, свидетельствует о достаточно высокой селективности биполярной мембраны аМБ-2м в растворах, в которых она находится в процессе получения диэтиламина из сульфата диэтиламония.



1 – DMA, (DMA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 – DEA, (DEA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – EDA, EDAH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
4 – MA, (MA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Рисунок 47 – Зависимости сопротивления биполярной области мембраны от плотности тока (а) и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярной области (б) в системах «0,5 моль-экв/л раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – раствор 0,25 моль-экв/л амина и 0,25 моль-экв/л сульфата амина»

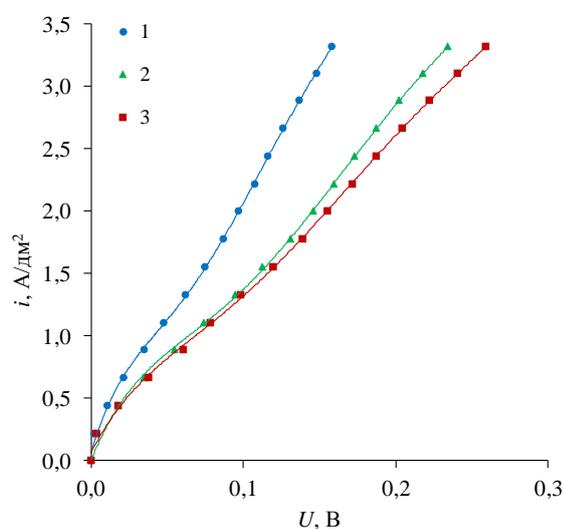
### 4.3 Вольтамперные характеристики ионообменных мембран

Для исследования электрохимических характеристик анионообменных мембран Ralex AMH и MA-40л, а также биполярной мембраны aMB-2м, до и после использования в электродиализных процессах получения аминов из их солей были измерены динамические вольтамперные характеристики мембран при различных скоростях циркуляции растворов смеси 0,25 моль-экв/л диэтиламина и 0,25 моль-экв/л сульфата диэтиламония и 0,5 моль-экв/л серной кислоты в камерах лабораторного электродиализатора. Также динамические вольтамперные характеристики мембраны были измерены для определения значения предельного электродиффузионного тока анионообменной мембраны Ralex AMH при разных соотношениях концентраций диэтиламина и сульфата диэтиламония.

Исследование влияния соотношения концентраций диэтиламина и его соли на вольтамперные характеристики анионообменной мембраны

Ralex АМН проводили в системе «0,5 моль-экв/л раствор  $H_2SO_4$  – раствор смеси диэтиламина и сульфата диэтиламония».

Анализ вольтамперных характеристик анионообменной мембраны Ralex АМН показывает, что в области исследованных плотностей тока электродиффузионные предельные токи на мембране отсутствуют (рисунок 48). Это означает, что на анионообменной мембране не должны развиваться дополнительные процессы, характерные для токов, превышающих предельный электродиффузионный ток, некоторые из которых приводят к ухудшению электрохимических характеристик мембраны [19].



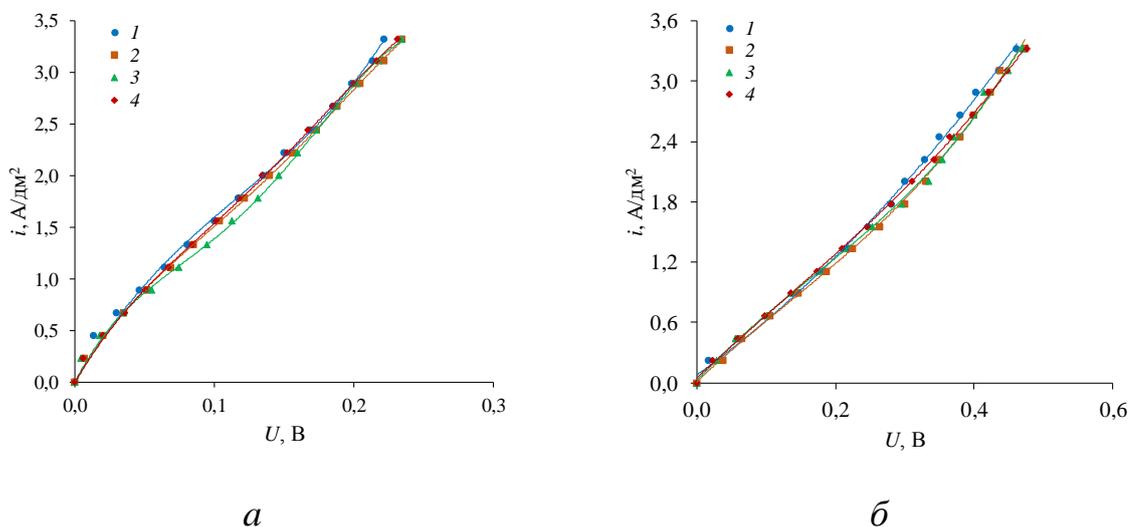
Разные соотношения концентраций диэтиламина и его соли:  
1 – 0,5 моль-экв/л  $DEAH_2SO_4$ , 2 – 0,25 моль-экв/л  $DEAH_2SO_4$  и 0,25 моль-экв/л DEA, 3 – 0,025 моль-экв/л  $DEAH_2SO_4$  и 0,475 моль-экв/л DEA в системе «0,5 моль-экв/л раствор  $H_2SO_4$  – раствор смеси диэтиламина и сульфата диэтиламония».

Рисунок 48 – Вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex АМН в растворах сульфата диэтиламония

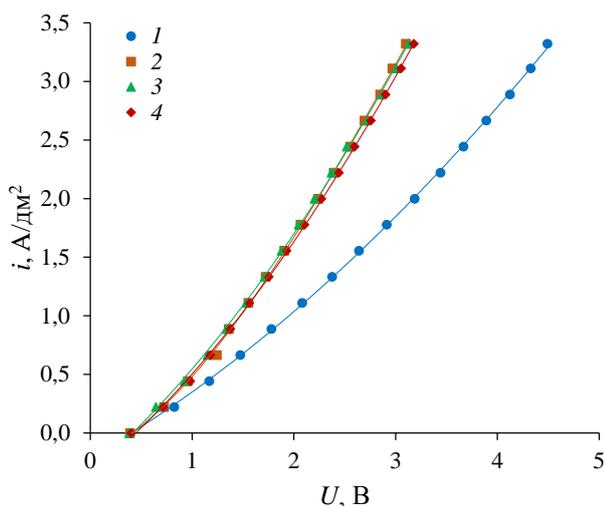
Увеличение концентрации сульфата диэтиламония снижает перенапряжение на мембране. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации соли увеличивается необменная сорбция сульфата диэтиламония мембраной, что ведёт к уменьшению сопротивления мембраны.

Для оценки влияния скорости циркуляции растворов амина и серной кислоты через камеры лабораторного электродиализатора в электродиализном

процессе были измерены вольтамперные характеристики анионообменных мембран Ralex AMH и MA-40л (рисунок 49) и биполярной мембраны аМБ-2м (рисунок 50).



1 – 2,5 см/с (исходная мембрана), 2 – 0,5 см/с, 3 – 1,5 см/с, 4 – 2,5 см/с.  
 Рисунок 49 – Вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex AMH (а) и анионообменной мембраны MA-40л (б) в системе, «0,5 моль-экв/л раствор серной кислоты – раствор смеси 0,25 моль-экв/л диэтиламина и 0,25 моль-экв/л сульфата диэтиламония» при разных скоростях циркуляции растворов при разных скоростях циркуляции растворов



1 – 2,5 см/с (исходная мембрана), 2 – 0,5 см/с, 3 – 1,5 см/с, 4 – 2,5 см/с.  
 Рисунок 50 – Вольтамперные характеристики биполярной мембраны аМБ-2м в системе «0,5 моль-экв/л раствор серной кислоты – раствор смеси 0,25 моль-экв/л диэтиламина и 0,25 моль-экв/л сульфата диэтиламония» при разных скоростях циркуляции растворов

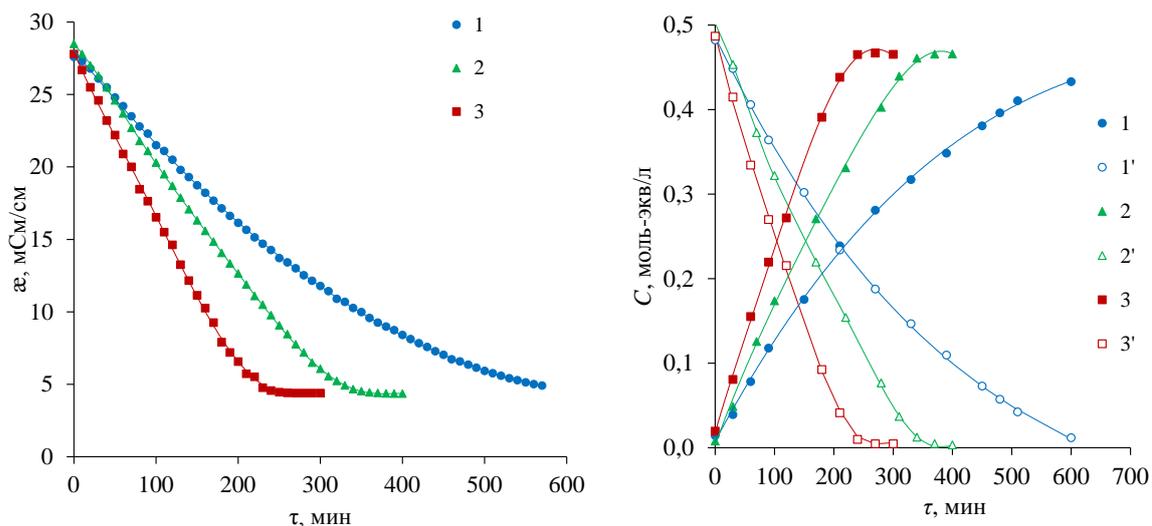
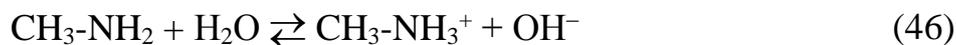
Анализ полученных зависимостей показывает, что скорость циркуляции растворов, прилегающих к исследуемым как анионообменным, так и биполярным мембранам, практически не влияет на их вольтамперные характеристики. Это связано с тем, что используемые плотности тока значительно ниже, чем предельный электродиффузионный ток (отсутствует "плато" предельного тока) на мембране. Скорость циркуляции растворов вблизи исследуемых ионообменных мембран в основном влияет на величину предельного электродиффузионного тока и очень слабо влияет на наклон вольтамперных характеристик мембран.

Однако заметно, что при одной и той же скорости растворов (2,5 см/с) вольтамперные характеристики биполярных мембран до использования в электродиализных процессах получения аминов (1) и мембран, которые использовались в электродиализных процессах (2, 3, 4), заметно отличаются. Для биполярных мембран, использованных в процессах получения аминов, наблюдается снижение падения напряжения по сравнению с исходными мембранами. Это может быть связано с разрывом полиэтиленовой пленки при использовании мембраны в электродиализном процессе, что в свою очередь приводит к появлению новых генерирующих контактов в биполярной области мембраны [22].

#### **4.4 Исследование получения аминов из их солей электродиализом с биполярными мембранами**

Завершение процесса электродиализной конверсии солей аминов в амины подтверждается зависимостью удельной электропроводности в основно-солевой камере от времени работы электродиализного аппарата (рисунки 51а, 53а). При всех плотностях тока удельная электропроводность уменьшается и достигает плато при значении, близком к удельной электропроводности раствора чистого амина, в котором устанавливается

равновесие реакции диссоциации амина по типу основания (например, метиламина, рисунок 51а, кривая 4):



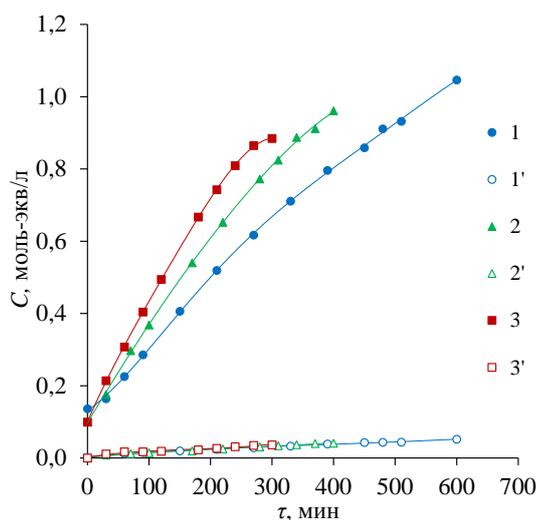
*a*

*б*

*1, 1'* – 2 А/дм<sup>2</sup>; *2, 2'* – 2,5 А/дм<sup>2</sup>; *3, 3'* – 3 А/дм<sup>2</sup>.

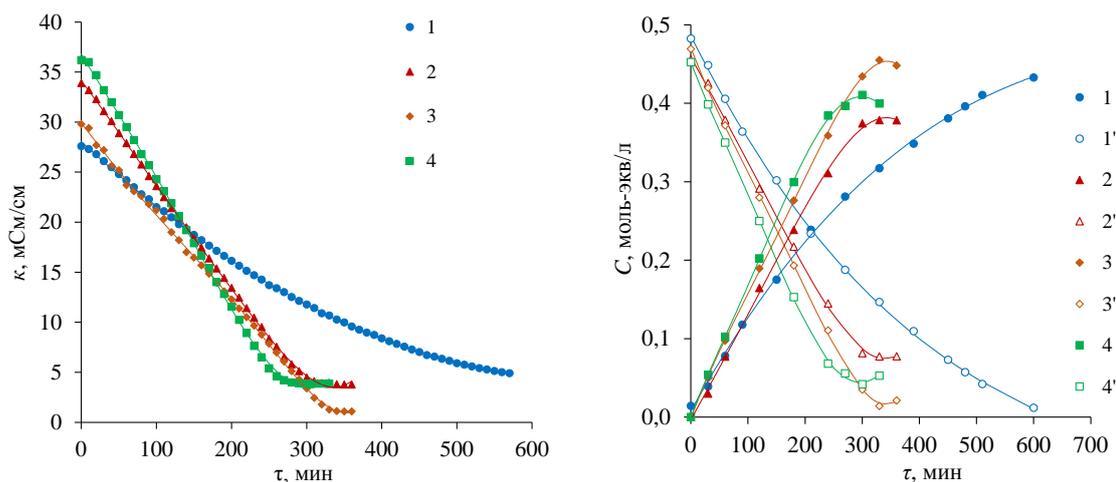
Рисунок 51 – Зависимости удельной электропроводности раствора (*a*), концентраций диэтиламина (*1, 2, 3*) и сульфата диэтиламмония (*1', 2', 3'*) (*б*) в основно-солевой камере электродиализатора от времени его работы при разных плотностях тока

При увеличении плотности тока на электродиализном аппарате процесс получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония происходит интенсивнее, что подтверждается увеличением наклона зависимостей концентраций соли, амина, кислоты и электропроводности основно-солевого раствора от времени работы электродиализного аппарата (рисунки 51, 52).



$1, 1' - 2 \text{ A/дм}^2$ ;  $2, 2' - 2,5 \text{ A/дм}^2$ ;  $3, 3' - 3 \text{ A/дм}^2$ .

Рисунок 52 – Зависимости концентраций серной кислоты ( $1, 2, 3$ ) и сульфата диэтиламмония ( $1', 2', 3'$ ) в кислотной камере электродиализатора от времени его работы при разных плотностях тока



*a*

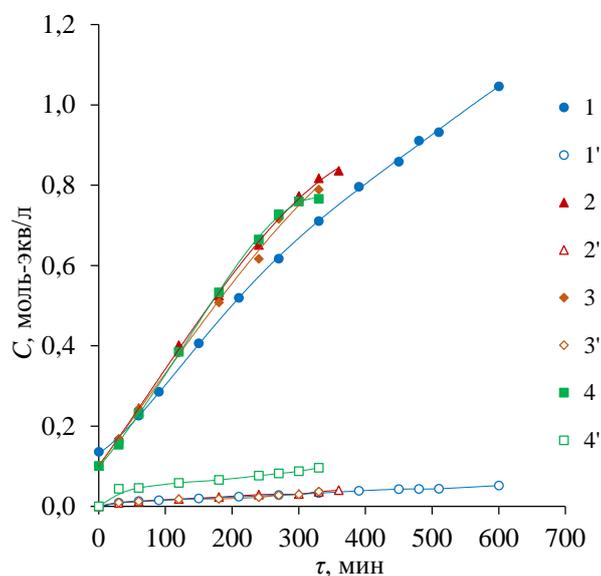
*б*

$1, 1' - \text{DEA}$ ,  $2, 2' - \text{DMA}$ ,  $3, 3' - \text{EDA}$ ,  $4, 4' - \text{MA}$ .

Рисунок 53 – Зависимости удельной электропроводности (*a*) раствора, концентраций аминов ( $1, 2, 3, 4$ ) и солей аминов ( $1', 2', 3', 4'$ ) в основно-солевой камере электродиализатора от времени его работы

Загрязнение получаемого раствора серной кислоты катионами аминов растет с увеличением концентрации получаемой серной кислоты (рисунки 52, 54). 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

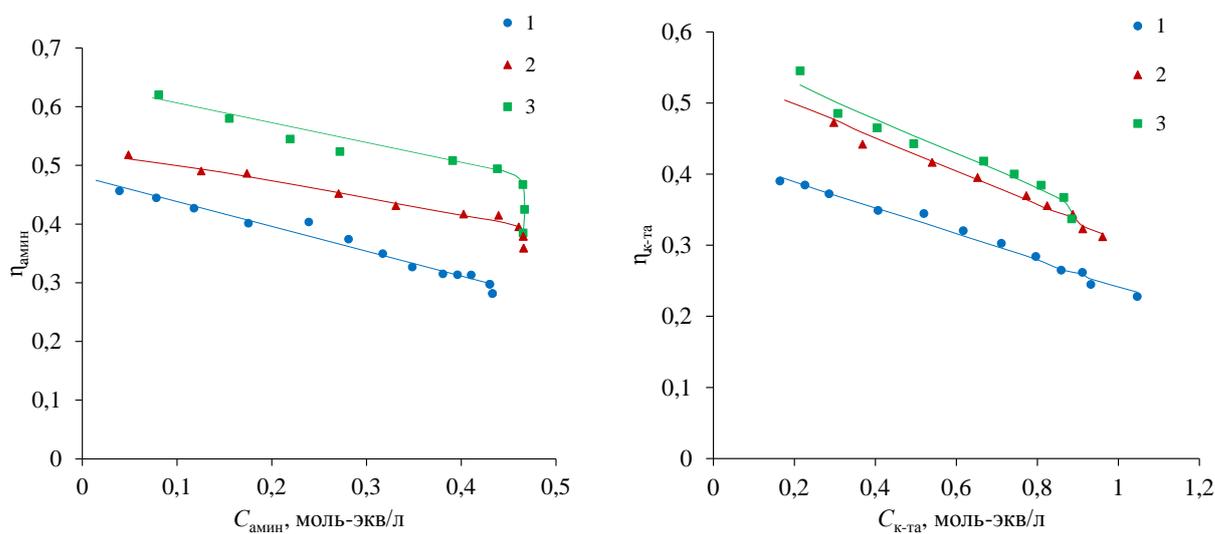
серной кислоты. Эти результаты согласуются с исследованиями диффузионной проницаемости.



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

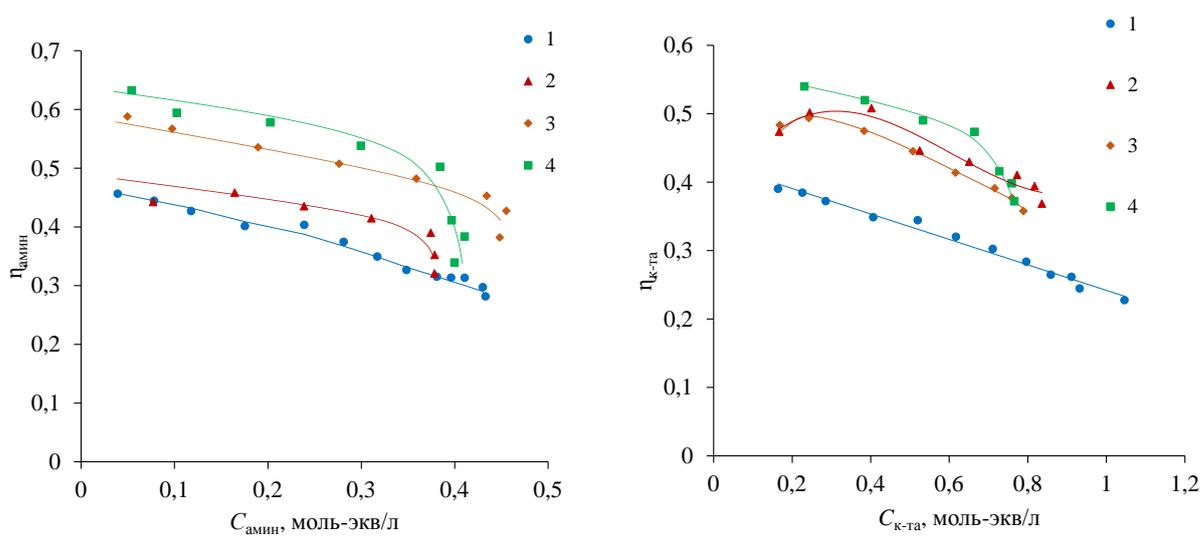
Рисунок 54 – Зависимости концентраций серной кислоты (1, 2, 3, 4) и солей аминов (1', 2', 3', 4') в растворе, циркулирующем через кислотные камеры электродиализатора, от времени его работы в процессе получения аминов

Интегральные выходы по току серной кислоты и аминов уменьшаются с ростом их концентрации, а также с уменьшением плотности тока (рисунки 55, 56). Снижение выходов по току серной кислоты связано в большей степени с переносом ионов водорода через анионообменную мембрану из кислотной камеры электродиализатора в основно-солевую и в меньшей степени с переносом сульфат-аниона через биполярную мембрану. Высокие эффективные числа переноса иона водорода через анионообменную мембрану Ralex AMH в системе «DEA, (DEA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» согласуются с зависимостями на рисунке 38. Снижение выхода по току аминов вызвано не только с их переносом из основно-солевой камеры в камеру с кислотой, но и с их протонированием аминов в основно-солевой камере ионами водорода, мигрирующим через анионообменную мембрану из кислотной в основно-солевую камеру.



*a* *б*  
 $1 - 2 \text{ А/дм}^2; 2 - 2,5 \text{ А/дм}^2; 3 - 3 \text{ А/дм}^2.$

Рисунок 55 – Зависимости интегральных выходов по току диэтиламина (*a*) и серной кислоты (*б*) от концентрации при разных плотностях тока



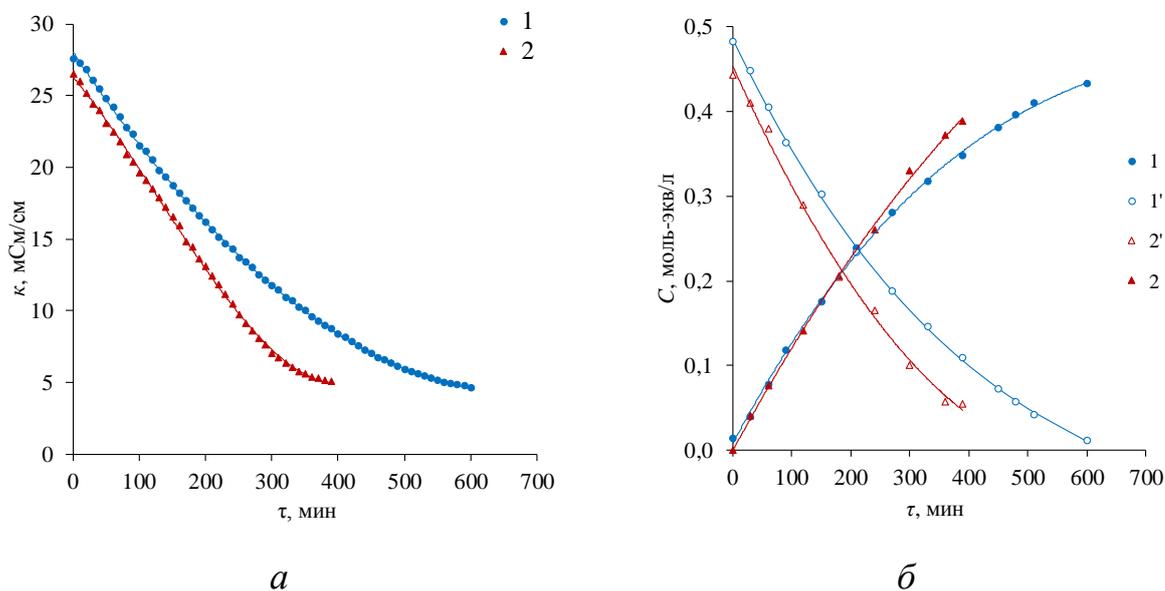
*a* *б*  
 $1 - \text{DEA}, 2 - \text{DMA}, 3 - \text{EDA}, 4 - \text{MA}.$

Рисунок 56 – Концентрационные зависимости интегральных выходов по току аминов (*a*) и серной кислоты (*б*) в процессе получения различных аминов

Аналогичные зависимости наблюдаются в случае использования анионообменной мембраны МА-40л вместо Ralex АМН-PES в процессе получения диэтиламина из сульфата диэтиламмония (рисунки 57, 58).

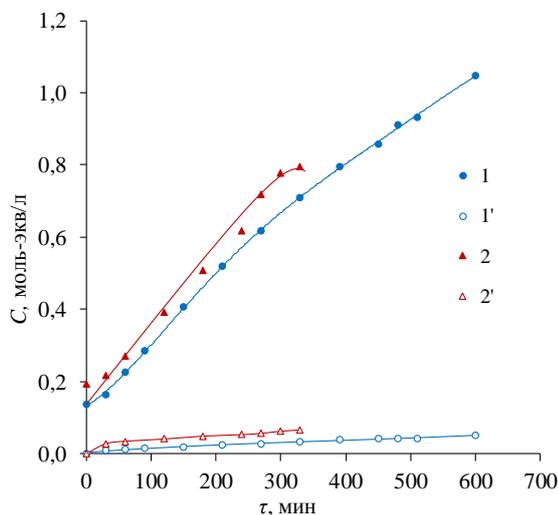
Процесс с использованием мембран МА-40л в качестве анионообменных является более интенсивным (рисунок 57), из-за большего переноса амина из основно-солевой камеры в кислотную камеру (рисунок 58)

по сравнению с переносом при использовании анионообменной мембраны Ralex AMH-PES.



*1, 1' – Ralex AMH, 2, 2' – МА-40л.*

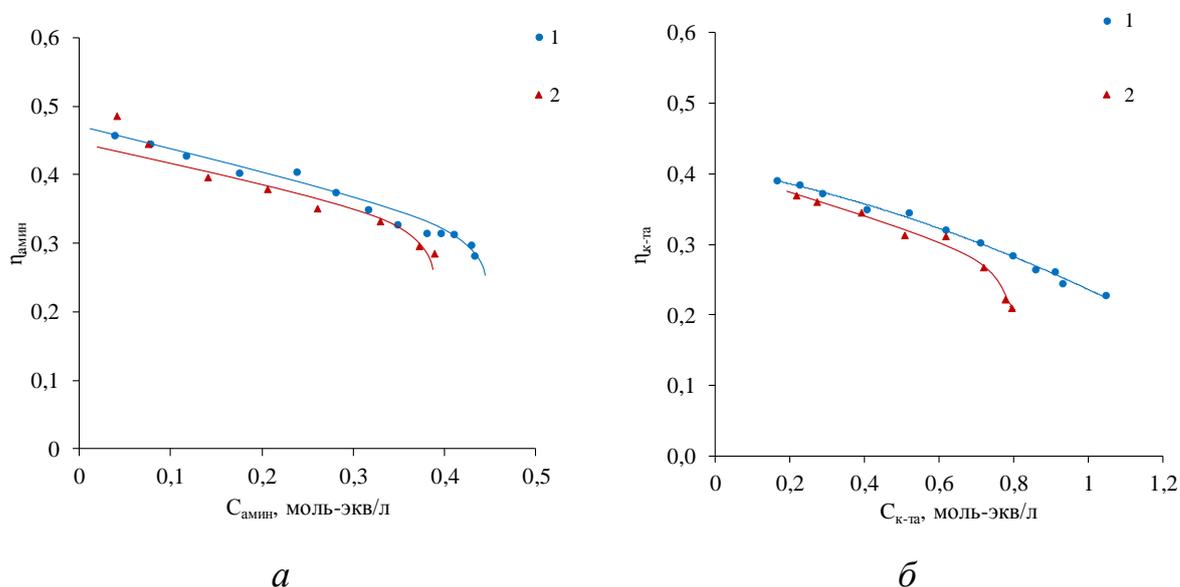
Рисунок 57 – Зависимости удельной электропроводности раствора (а) и концентраций диэтиламина (1, 2) и сульфата диэтиламмония (1', 2') (б) в растворе, циркулирующем через основно-солевые камере электродиализатора, от времени его работы



*1, 1' – Ralex AMH, 2, 2' – МА-40л.*

Рисунок 58 – Зависимости концентраций серной кислоты (1, 2) и диэтиламина (1', 2') в растворе, циркулирующем через кислотные камеры электродиализатора, от времени его работы

В то же время интегральный выход по току диэтиламина при использовании мембран МА-40л меньше, чем при использовании анионообменной мембраны Ralex АМН (рисунок 59).



1 – Ralex АМН, 2 – МА-40л.

Рисунок 59 – Концентрационные зависимости интегральных выходов по току диэтиламина (а) и серной кислоты (б)

Интегральные энергозатраты (таблица 6, 7) увеличиваются с увеличением концентраций образующихся аминов и кислоты несмотря на то, что напряжение на электродиализаторе незначительно снижается в течение всего процесса. Увеличение интегральных энергозатрат не связано с увеличением напряжения из-за снижения концентрации соли амина, обладающей высокой проводимостью, и увеличения концентрации слабо диссоциирующего диэтиламина в камере с основной солью. Напряжение на всем электродиализаторе определяется более быстрым снижением напряжения на кислотной камере с увеличением в ней концентрации серной кислоты. Возможной причиной увеличения интегрального энергопотребления может быть снижение выходов по току амина и кислоты с увеличением их концентраций в растворах.

Таблица 6 – Интегральные удельные энергозатраты и интегральные удельные производительности электродиализатора по серной кислоте и диэтиламину от концентраций получаемых веществ и плотности тока

	$c$ , моль-экв/л	$E$ , кВт ч/кг			$P$ , кг/(ч м <sup>2</sup> )		
		2 А/дм <sup>2</sup>	2,5 А/дм <sup>2</sup>	3 А/дм <sup>2</sup>	2 А/дм <sup>2</sup>	2,5 А/дм <sup>2</sup>	3 А/дм <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,20	16,3	12,8	13,4	0,28	0,46	0,58
	0,60	17,5	14,1	15,7	0,23	0,37	0,47
	1,00	21,8	18,9	20,6	0,18	0,28	0,27
DEA	0,15	19,2	16,8	15,4	0,23	0,33	0,49
	0,30	20,5	17,4	17,0	0,19	0,30	0,43
	0,45	29,3	19,4	20,1	0,14	0,27	0,37

Таблица 7 – Характеристики электродиализных процессов с использованием модифицированной биполярной мембраны аМБ-2м и анионообменной мембраны Ralex АМН-PES (1-4) и МА-40л (5) при плотности постоянного тока равной 2 А/дм<sup>2</sup>

Характеристики процесса	Единица измерения	Исходная соль (0,5 моль-экв/л)				
		1	2	3	4	5
		EDA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(MA) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(DMA) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(DEA) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(DEA) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Время работы аппарата	мин.	360	330	360	600	390
Концентрация серной кислоты в кислотной камере	моль-экв/л	0,79	0,77	0,84	1,05	0,79
Интегральный выход по току серной кислоты		0,36	0,37	0,37	0,23	0,21
Интегральные энергозатраты при получении кислоты	кВт·ч/ моль-экв	0,32	0,20	0,19	0,45	1,2
Интегральная производительность при получении кислоты	моль-экв/ (ч·м <sup>2</sup> )	2,70	2,84	2,80	1,75	1,62

Продолжение таблицы 7

Концентрация амина в основно-солевой камере	моль-экв/ л	0,45	0,40	0,38	0,43	0,39
Интегральный выход по току амина		0,38	0,34	0,32	0,28	0,29
Интегральные энергозатраты при получении амина	кВт·ч/ моль-экв	0,29	0,21	0,22	0,37	0,87
Интегральная производительность при получении амина	моль-экв/ (ч·м <sup>2</sup> )	2,99	2,67	2,50	2,09	2,22

Несмотря на высокие эффективные числа переноса иона водорода через анионообменную мембрану в условиях процесса получения аминов и серной кислоты из солей аминов и не слишком высокие выходы по току аминов и кислоты, можно добиться почти полного превращения соли амина в амин. Использование биполярных мембран аМБ-2м и гетерогенных анионообменных мембран в процессе превращения солей аминов в амины позволяет получать достаточно чистые растворы серной кислоты с эквивалентной долей амина, не превышающей 12% для метиламина и не превышающей 5% для DMA, DEA и EDA.

## **5 Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран и электродиализного процесса получения органических кислот из их солей**

### **5.1 Исследование диффузионной проницаемости катионообменных мембран**

Диффузионный перенос средних натриевых солей уксусной ( $\text{NaAc}$ ), малоновой ( $\text{Na}_2\text{Mal}$ ) и лимонной ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ) кислот исследовали через гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 («Щекиноазот», Россия) [37] и мембраны Ralex CMH (Mega, Чехия) [110].

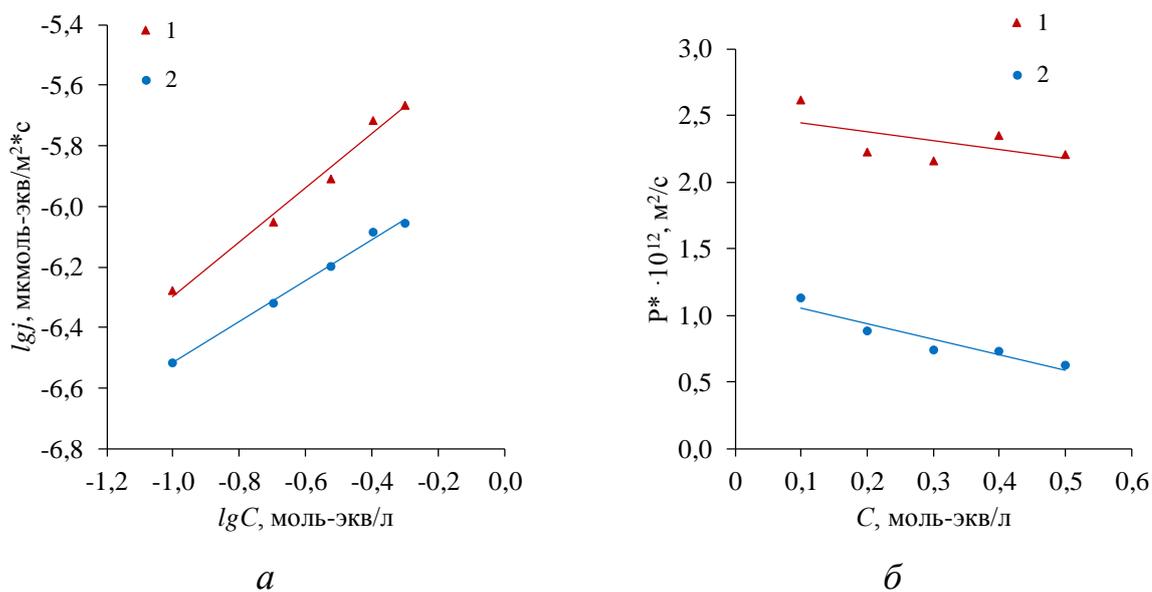
Дифференциальные коэффициенты диффузионной проницаемости ацетата, малоната и цитрата натрия увеличивается с уменьшением концентрации солей (рисунок 60). Это объясняется появлением в мембранной системе гидроксида натрия, образующегося в результате гидролиза анионов солей органических кислот. Этот же эффект был обнаружен в [125] при исследовании диффузионной проницаемости гидротартрата калия, гидрокарбоната натрия и дигидрофосфата натрия через анионообменные мембраны.

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 солей аминов диффузия солей органических кислот происходит в основном в межгелевой фазе мембраны. Это связано с тем, что анионы органических кислот, являясь ко-ионами в катионообменной мембране, исключаются по доннановскому механизму, тем сильнее, чем

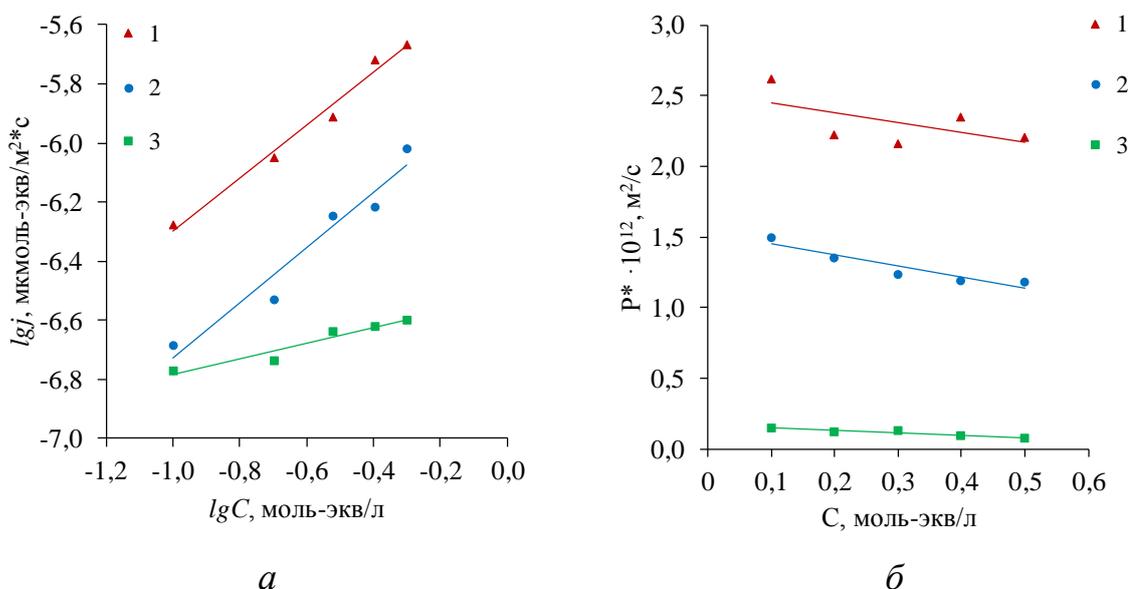
больше электрический заряд, и их концентрация в порах мембраны значительно выше, чем в гелевой фазе катионообменника.

Различие коэффициентов диффузионной проницаемости ацетата натрия через анионообменные мембраны Ralex CMH и МК-40 (рисунок 60) связано с большей пористостью мембраны Ralex CMH. При набухании мембраны Ralex CMH жёсткая полиэфирная армировка препятствует удлинению мембраны, что приводит к увеличению её толщины. Это в свою очередь вызывает деформацию, приводит к увеличению доли макропор в мембране и увеличению коэффициента диффузионной проницаемости мембраны. Капроновая армировка мембраны МК-40 более эластичная, поэтому при набухании мембраны деформация увеличение доли макропор происходит в меньшей степени.



1 – Ralex CMH, 2 – МК-40

Рисунок 60 – Концентрационные зависимости потока в билогарифмических координатах (а) и дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости (б) ацетата натрия для различных типов катионообменных мембран



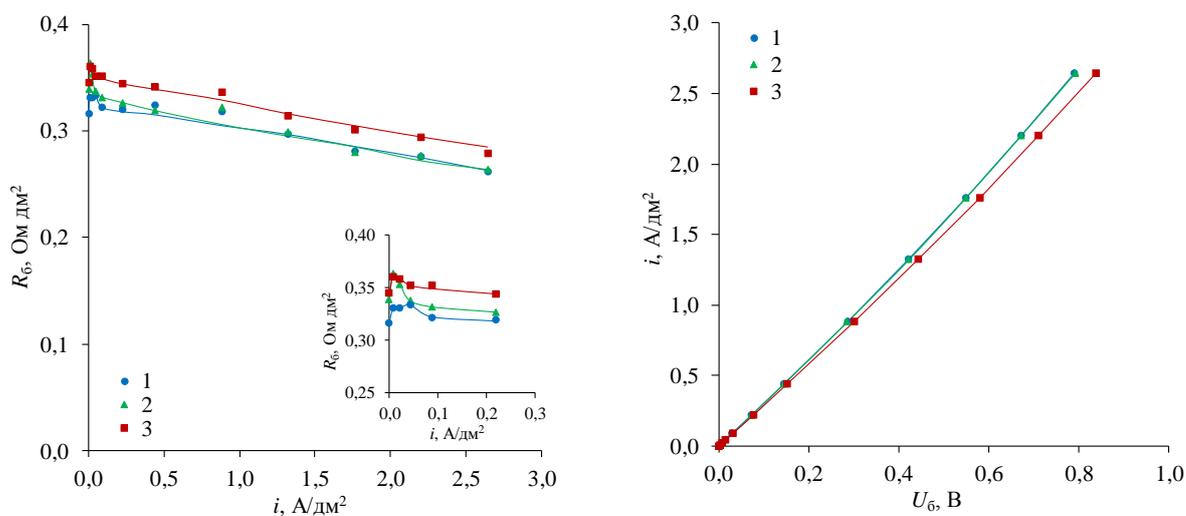
1 – NaAc, 2 – Na<sub>2</sub>Mal, 3 – Na<sub>3</sub>Cit

Рисунок 61 – Концентрационные зависимости потока в билогарифмических координатах (а) и дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости (б) солей органических кислот через катионообменную мембрану Ralex CMH

## 5.2 Электрохимические характеристики биполярной мембраны в системе, содержащей органические кислоты

Для оценки влияния природы аминов и диапазона плотностей тока, в которых можно использовать биполярную мембрану аМБ-2м в электродиализных процессах получения органических кислот, были измерены частотные спектры импеданса биполярной мембраны и рассчитаны зависимости сопротивления её биполярной области от плотности тока и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярной области в системах с различными органическими кислотами. Измерения проводили в системах «0,5 моль-экв/л раствор гидроксида натрия | раствор 0,25 моль-экв/л органической кислоты, 0,25 моль-экв/л соли органической кислоты», где органическая кислота – уксусная HAc, малоновая H<sub>2</sub>Mal и лимонная кислоты H<sub>3</sub>Cit, а соль органической кислоты – NaAc, Na<sub>2</sub>Mal и Na<sub>3</sub>Cit соответственно.

Из зависимостей (рисунок 62) видно, что, как и в случае аминов, природа органических кислот практически не влияет на сопротивление биполярной области мембраны. Концентрация солей в этой области много меньше концентрации ионов водорода и гидроксидов при плотностях тока выше  $0,04 \text{ A/дм}^2$ . Так как в этом случае ионы водорода и гидроксидов являются основными переносчиками электрического тока, то именно они определяют сопротивление биполярной области мембраны.



*a*

*б*

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

Рисунок 62 – Зависимости сопротивления биполярной области мембраны от плотности тока (*a*) и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярной области (*б*) в системах «0,5 моль-экв/л раствор NaOH – 0,25 моль-экв/л органическая кислота, 0,25 моль-экв/л соль органической кислоты»

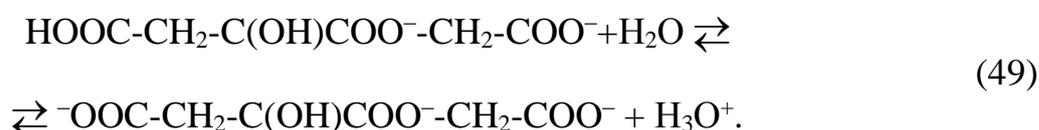
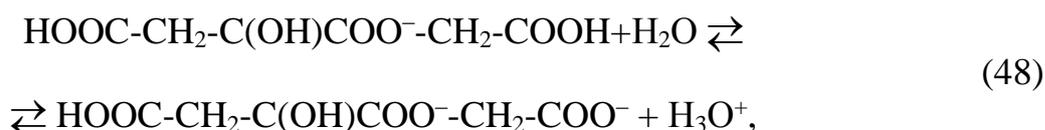
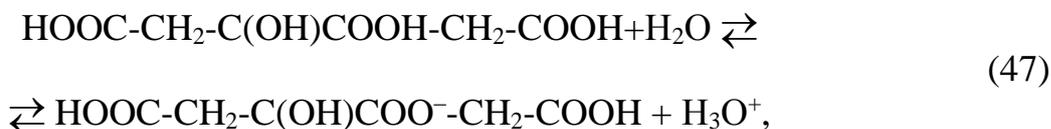
Малая величина плотности тока, при котором наблюдается максимум на зависимостях сопротивления биполярной области от плотности тока, свидетельствует о достаточно высокой селективности биполярной мембраны аМБ-2м в растворах, в которых она находится в процессе получения органических кислот.

### 5.3 Исследование электродиализного процесса получения органических кислот из их солей

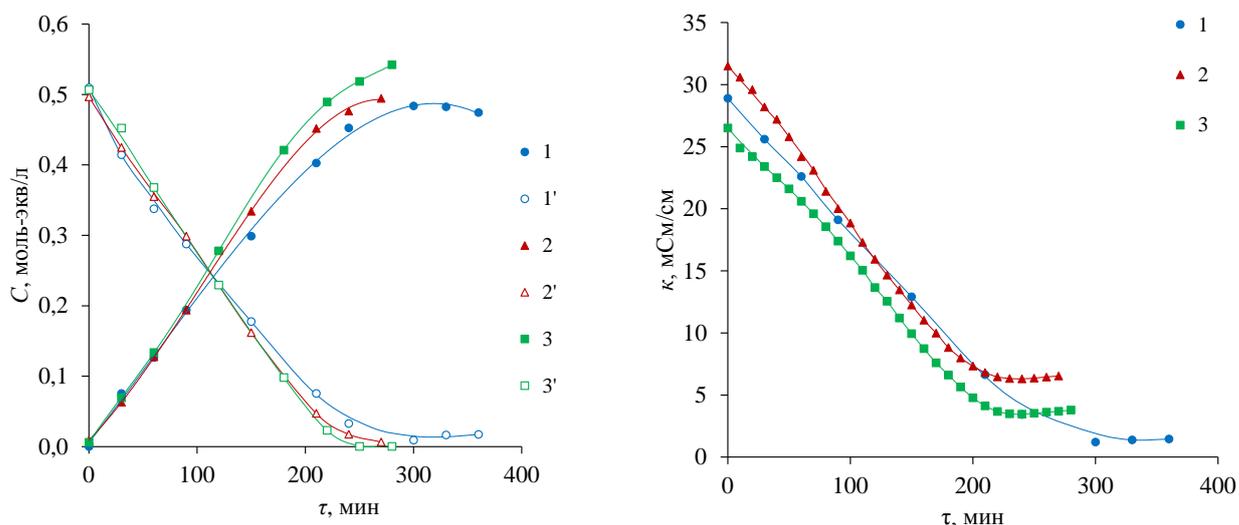
Получение органических кислот в лабораторном электродиализном аппарате проводилось из средних натриевых солей уксусной (NaAc), малоновой (Na<sub>2</sub>Mal) и лимонной (Na<sub>3</sub>Cit) кислот.

Как и в случае получения аминов из их солей, завершение процесса электродиализной конверсии солей органических кислот в кислоты подтверждается зависимостью удельной электропроводности в кислотно-солевой камере от времени работы электродиализного аппарата (рисунок 63).

Во всех случаях удельная электропроводность уменьшается и достигает плато при значении, близком к удельной электропроводности раствора чистой кислоты, в котором устанавливается равновесие реакции диссоциации молекул кислоты (например, лимонной кислоты, рисунок 63б, кривая 3):



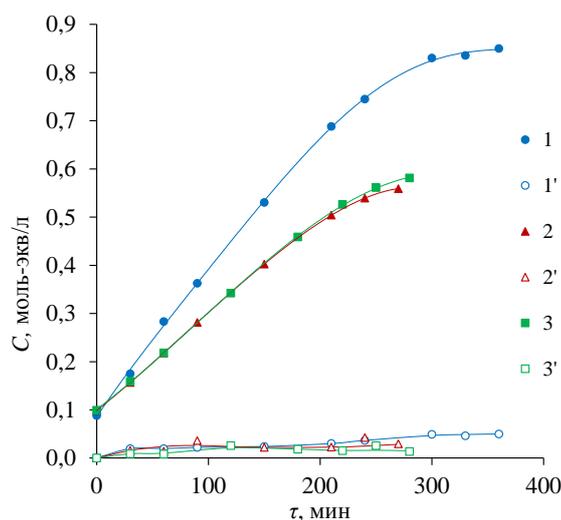
В пробах растворов, отобранных из кислотно-солевой камеры в конце эксперимента (область плато), соли органических кислот не определялись.



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

Рисунок 63 – Зависимости концентраций органических кислот (1, 2, 3) и их солей (1', 2', 3') (а) и удельной электропроводности (б) в растворе, циркулирующем через кислотно-солевые камеры электродиализатора, от времени его работы

Присутствие солевых ионов в щелочной камере вызвано диффузией анионов кислот через катионообменный слой биполярной мембраны и далее электромиграцией анионов кислот через анионообменный слой биполярной мембраны, а переносом кислоты и соли через катионообменную мембрану в раствор гидроксида натрия. Загрязнение получаемого раствора щелочи анионами кислот растет с увеличением концентрации получаемой щелочи, однако уменьшается с увеличением молярной массы и заряда анионов кислот (рисунок 64). Этот эффект связан со снижением диффузионного потока молекул многоосновных кислот через катионообменную мембрану и бóльшим их доннановским исключением из катионообменного слоя биполярной мембраны. Эти результаты согласуются с исследованиями диффузионной проницаемости (рисунок 61).



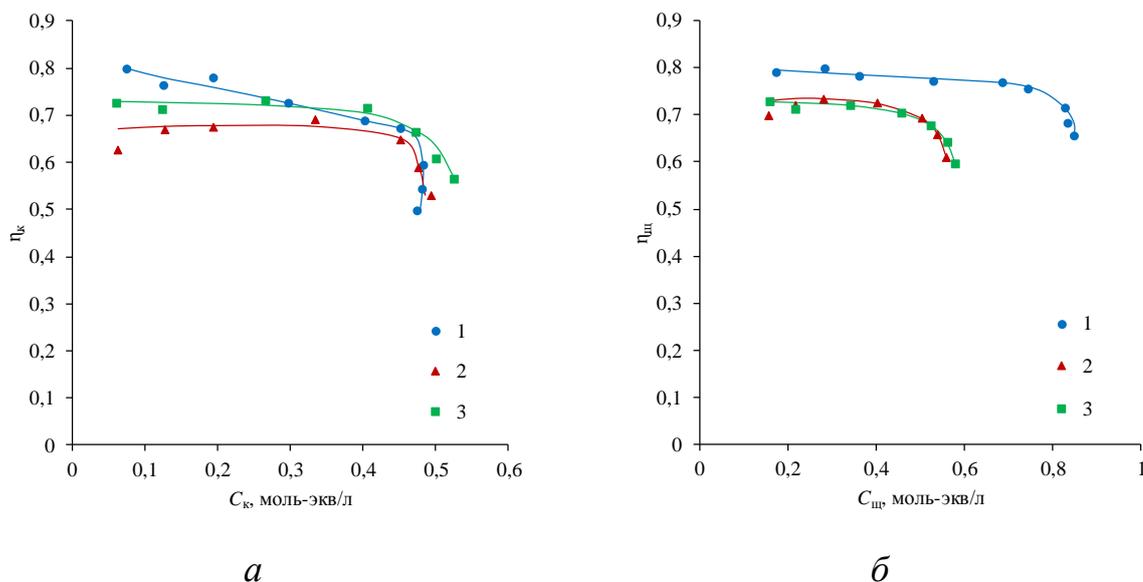
*1, 1'* –  $\text{HAc}$ , *2, 2'* –  $\text{H}_2\text{Mal}$ , *3, 3'* –  $\text{H}_3\text{Cit}$ .

Рисунок 64 – Зависимости концентраций гидроксида натрия (*1, 2, 3*) и солей органических кислот (*1', 2', 3'*) в растворе, циркулирующем через щелочные камеры электродиализатора, от времени его работы

Интегральные выходы по току органических кислот и гидроксида натрия незначительно уменьшаются с ростом их концентрации (рисунок 65). Резкое падение выхода по току при достижении концентрации кислот свыше 0,4 моль-экв/л и щелочи свыше 0,6 моль-экв/л указывает на снижение эффективности процесса из-за уменьшения концентрации ионов натрия в кислотно-солевой камере и конкурирующего переноса иона водорода через катионообменную мембрану в щелочную камеру.

Снижение выхода по току органических кислот связано не только с их диффузионным переносом в камеру с гидроксидом натрия, но и с реакцией с ионами гидроксила, мигрирующими через катионообменную мембрану из щелочной в кислотно-солевую камеру.

Интегральные энергозатраты по кислоте и щелочи значительно увеличиваются к концу электродиализного процесса, когда в кислотно-солевой камере преимущественно остается слабодиссоциирующая органическая кислота, что сказывается на рабочем напряжении аппарата (рисунок 66).



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

Рисунок 65 – Концентрационные зависимости интегральных выходов по току органических кислот (*a*) и гидроксида натрия (*б*) в процессе получения органических кислот

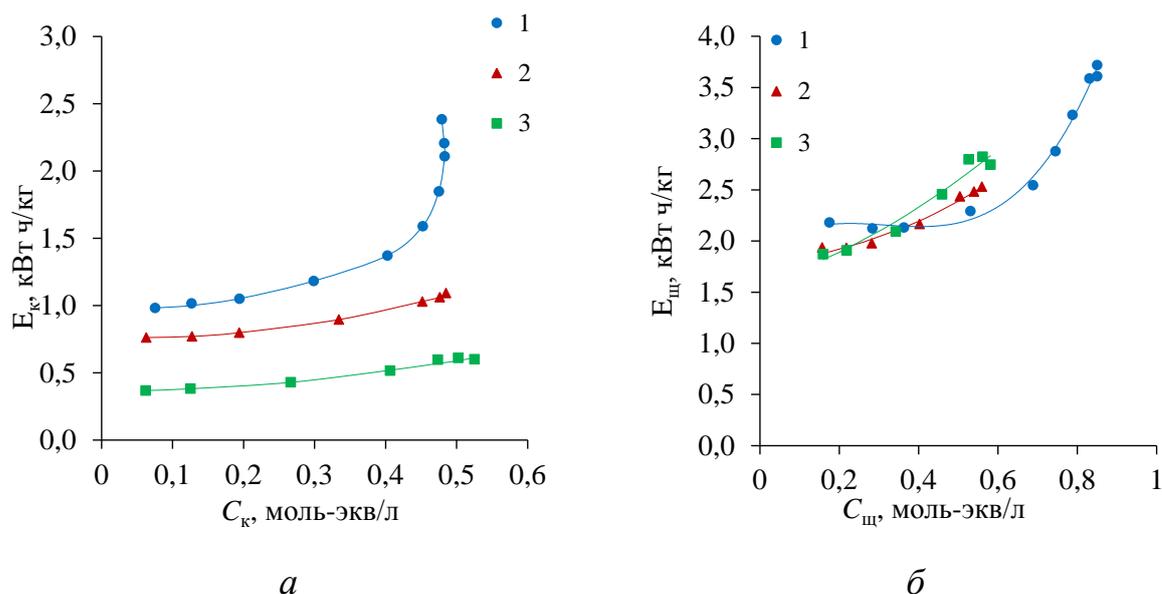


Рисунок 66 – Концентрационные зависимости интегральных энергозатрат при получении органических кислот (*a*) и гидроксида натрия (*б*) из ацетата натрия (1), малоната натрия (2) и цитрата натрия (3) в электродиализаторе с биполярной мембраной МБ-2м

Интегральная производительность электродиализного аппарата по органическим кислотам и гидроксиду натрия уменьшается вследствие снижения концентрации ионов натрия в кислотно-солевой камере и переноса

иона водорода через катионообменную мембрану в щелочную камеру (рисунок 67).

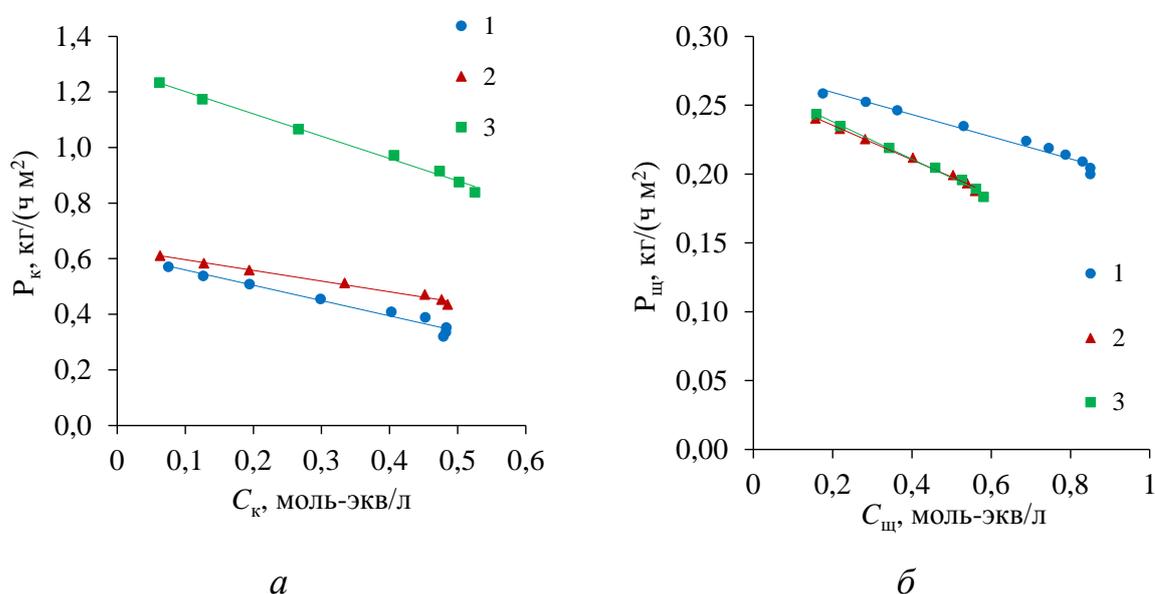


Рисунок 67 – Концентрационные зависимости удельной интегральной производительности электродиализатора с биполярной мембраной МБ-2 по органическим кислотам (а) и гидроксиду натрия (б) в процессе получения уксусной (1), малоновой (2) и лимонной кислот (3)

Использование биполярных мембран аМВ-2м и гетерогенных катионообменных мембран в процессе превращения солей кислот в чистые кислоты позволяет получать достаточно чистые растворы гидроксида натрия с эквивалентной долей органической кислоты, не превышающей 5%.

## **6 Исследование процессов электродиализного разделения уксусной и малоновой кислот**

### **6.1 Вольтамперные характеристики анионообменной и двухслойной мембран**

Для изучения механизмов процессов, протекающих на исследуемых мембранах при различных токовых режимах, и выбора оптимальных значений плотности тока в электродиализном процессе разделения уксусной и малоновой кислот были проведены измерения динамических вольтамперных характеристик и коэффициентов селективной проницаемости этих кислот на анионообменной мембране Ralex АМН и двухслойной мембране Ralex АМН|МФ-4СК.

Анализ полученных данных показывает, что динамические вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex АМН (рисунок 68) имеют необычный вид – их наклон не уменьшается, как обычно при наступлении предельного электродиффузионного тока на ионообменной мембране, а увеличивается с возрастанием плотности тока. Расчёт предельного тока по однозарядному малонатному иону ( $1,7 \text{ А/дм}^2$ ) для условий эксперимента показывает, что изгиб вольтамперных кривых происходит примерно при этом или немного большем значении 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 (таблица 8).

Таблица 8 – Электропроводность  $\kappa_s$  анионообменной мембраны Ralex АМН в модельных растворах

Состав равновесного с мембраной раствора	$\kappa_s$ , См/см <sup>2</sup>
0,2 М NaHMal	0,104
0,2 М Na <sub>2</sub> Mal	0,187
0,2 М NaAc	0,092

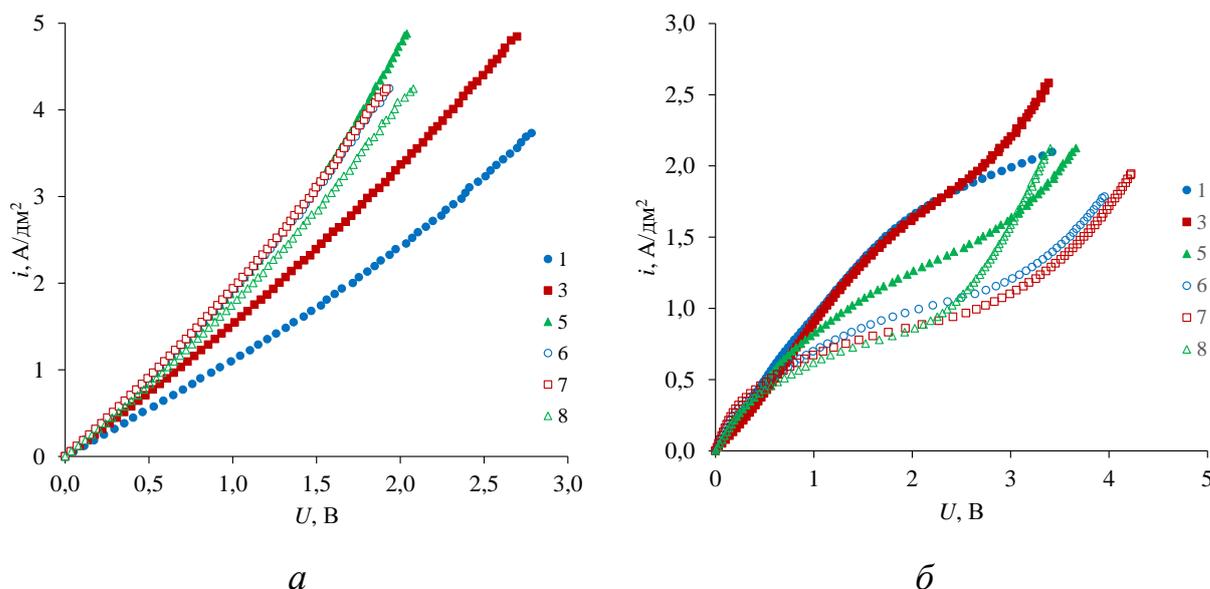
Вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex АМН в целом согласуются с предложенными в работах Котова В.В. и сотр. [26, 27, 28, 50] и Письменской Н.Д. и сотр. [126] процессами, протекающими на границе «мембрана – раствор», которые влияют на перенос слабых электролитов через ионообменные мембраны. К этим процессам относится увеличение степени диссоциации слабых кислот и их анионов на границе «мембрана – раствор» при токах, близких к предельному, а также влияние

потоков ионов водорода и гидроксидов, образующихся при диссоциации молекул воды на границе «мембрана – раствор» при токах, выше предельного, на форму, в которой существует слабый электролит в растворе, и на потоки ионов слабых кислот через мембрану.

Однако вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex АМН в растворах карбоновых кислот в диапазоне рН от 1 до 8 (рисунок 68) имеют совершенно другой вид, чем в [29]. На них вместо плато предельного тока наблюдается увеличение наклона вольтамперной характеристики.

Из динамических вольтамперных характеристик (рисунок 68) видно, что 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 «МФ-4СК | Ralex АМН» при увеличении плотности электрического тока, чем на границе «диффузионный слой раствора | Ralex АМН» в тех же условиях.

Процессы депротонирования малоновой и уксусной кислот (уравнения (50)-(52)) могут происходить и на границе между катионообменной пленкой МФ-4СК и анионообменной мембраной Ralex АМН при протекании электрического тока через двухслойную мембрану Ralex АМН|МФ-4СК. При этом одно- и двухзарядные анионы малоновой кислоты и анионы уксусной кислоты поступают в фазу анионообменной мембраны Ralex АМН, а ионы водорода – в катионообменную пленку МФ-4СК.



Цифрами на графике указаны значения рН раствора в камере 3 (рисунок 28).  
Кривые обозначены маркерами вместо линий для их большего различия между собой.

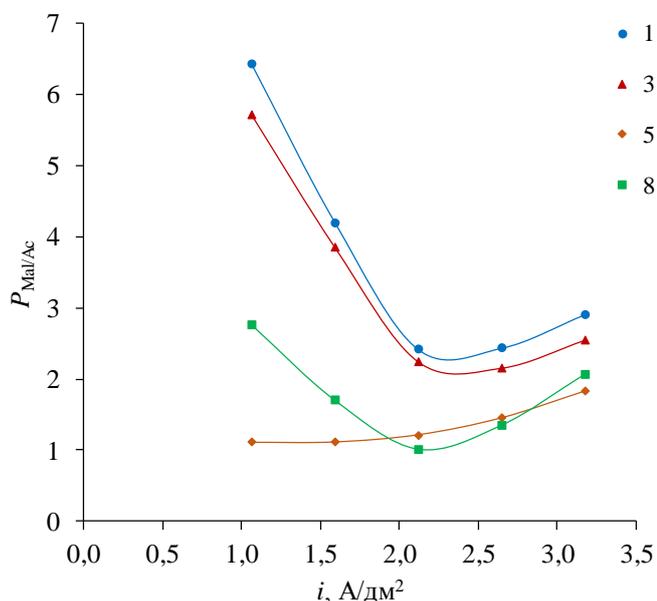
Рисунок 68 – Динамические вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex AMH (а) и двухслойной мембраны Ralex AMH|МФ-4СК (б)

## 6.2 Исследование конкурирующего переноса малоновой и уксусной кислот через анионообменную и двухслойную мембраны

Анализ зависимостей коэффициентов селективной проницаемости малоновой и уксусной кислот от плотности тока при различных значениях рН растворов показывает, что анионообменная мембрана Ralex AMH обладает большей селективностью к малоновой кислоте (рисунок 69).

Наибольшая селективность к малоновой кислоте наблюдаются при  $\text{pH} = 1$ , когда в растворе присутствуют однозарядный анион малоновой кислоты, а также молекулярные формы малоновой и уксусной кислот. В этом случае происходит преимущественно электромиграционный перенос однозарядного аниона малоновой кислоты из раствора в анионообменную мембрану. Наименьший коэффициент селективной проницаемости наблюдаются при  $\text{pH} = 5$ , когда в растворе содержатся в заметных концентрациях ацетатные ионы, одно- и двухзарядные малонатные ионы. Селективность анионообменной мембраны Ralex AMH к малоновой кислоте объясняется её селективностью к двухзарядным ионам вследствие эффекта

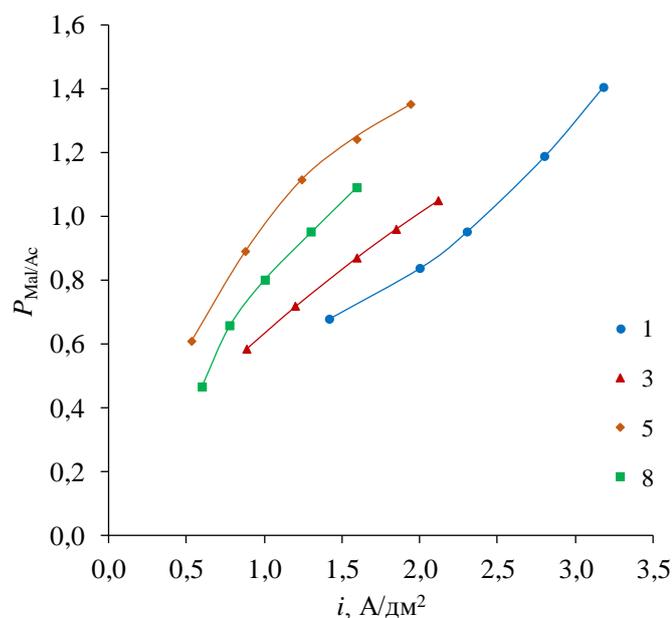
преимущественной сорбции двухзарядных противоионов по сравнению с однозарядными.



Цифрами на графике указаны значения pH растворов в камере 3 (рисунок 28).

Рисунок 69 – Зависимости коэффициентов селективной проницаемости малоновой и уксусной кислот от плотности тока при различных значениях pH для анионообменной мембраны Ralex АМН

Наличие плёнки МФ-4СК, содержащей сульфокислотные группы, в двухслойной мембране Ralex АМН|МФ-4СК снижает перенос двухзарядных анионов малоновой кислоты из-за их большего электростатического отталкивания от фиксированных сульфогрупп в слое МФ-4СК, по сравнению с отталкиванием однозарядных анионов малоновой кислоты и уксусной кислоты. Наименьший коэффициент селективности к малоновой кислоте наблюдается в области допредельных электродиффузионных токов во всем диапазоне pH (рисунок 70). 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  $P_{\text{Ac/Mal}} = 1/P_{\text{Mal/Ac}} = 1/0,45 = 2,2$ .



Цифрами на графике указаны значения pH растворов в камере 3 (рисунок 28).

Рисунок 70 – Зависимости коэффициентов селективной проницаемости малоновой и уксусной кислот от плотности тока при различных значениях pH для двухслойной мембраны Ralex AMH|MF-4CK

При токах больших предельного мембрана Ralex AMH|MF-4CK селективна к малоновой кислоте. Это вызвано ускорением диссоциации молекул воды на границе «MF-4CK | Ralex AMH» и переносом ионов водорода через пленку MF-4CK 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 AMH|MF-4CK.

## 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  $3 \text{ А/дм}^2$ .

## Список использованных источников

1. Акберова, Э. М. Структурные и физико-химические характеристики анионообменных мембран МА-40 и МА-41 после термохимического воздействия / Э. М. Акберова, М. Д. Малыхин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 2. – С. 232-239.
2. Батлер, Дж. Н. Ионные равновесия / Дж. Н. Батлер, пер. с англ. под редакцией А. А. Пендина – Л.: Химия, 1973. – 448 с.
3. Бобокулов, А. Н. Исследование процесса получения гидрокарбоната калия с применением диэтиламина / А. Н. Бобокулов, А. У. Эркаев, З. К. Тоиров // Universum: химия и биология: электрон. науч. Журнал. – 2017. – 40. – № 10. – URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5168>.
4. Бобрешова, О. В. О числах переноса в электромембранных системах / О. В. Бобрешова, Е. Н. Коржов, Т. Ш. Харебава и др. // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – С. 1668-1671.
5. Брикенштейн, М. А. Применение электродиализа с ионитовыми мембранами для выделения пиридина и триэтиламина из их солей / М. А. Брикенштейн, К. И. Крыщенко, В. Н. Царев, О. Н. Ефимов // Хим. пром-сть. – 1975. – № 3. – С. 178-181.
6. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц, – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
7. Гауптман, З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане – М.: Химия, 1979. – 832 с.
8. Гнусин, Н. П. Исследование электрохимических свойств промышленных биполярных мембран / Н. П. Гнусин, В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53. – С. 1069-1072.

9. Годжаева, А. Р. Подбор оптимальных условий синтеза полиэлектролита из эпихлоргидрина и диметиламина / А. Р. Годжаева, Л. Р. Асфандиярова // Нефтепереработка и Нефтехимия. – 2013. – № 12. – С. 19-21.
10. Грандберг И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. Вузов, обучающихся по агроном. спец. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2001. – 672 с.
11. Гребень, В. П. Влияние природы ионита на физико-химические свойства биполярных ионообменных мембран / В. П. Гребень, Н. Я. Пивоваров, Н. Я. Коварский, Г. З. Нефедова // Журн. физ. химии. – 1978. – Т. 52. – С. 2641-2645.
12. Гребень, В. П. Конверсия хлоргидратов этиленовых аминов в этиленовые амины электродиализом с использованием биполярных ионообменных мембран / В. П. Гребень, Н. Я. Пивоваров, А. Т. Четверикова, И. Г. Родзик // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66. – С. 574-578.
13. Гребень, В. П. Определение индивидуальных чисел переноса ионов через биполярные ионообменные мембраны / В. П. Гребень, В. П. Нечунаев // Журнал прикладной химии. – 1978. – Т. 9. – С. 1986-1989.
14. Гринь, Г. И. Исследование процесса отгонки диэтиламина из водного раствора хлорида кальция / Г. И. Гринь, В. В. Панасенко, Л. Н. Бондаренко [и др.] // Труды БГТУ. – 2016. – № 3. – С. 115-121.
15. Демина, Н. Г. Выделение янтарной кислоты из ферментационных растворов методом прямой кристаллизации / Демина Н.Г., Румянцева Н.Ф., Антонова С.В., и др. // Биотехнология. – 2015. – № 6. – С. 52-57.
16. Дровосеков, А. Б. Состав и структура сплавов кобальт-молибден-бор, полученных методом химико-каталитического восстановления диметиламин-бораном / А. Б. Дровосеков, В. М. Иванов, В. М. Крутских [и др.] // Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – № 1. – С. 65-68.
17. Заболоцкий, В. И. Исследование электродиализного обессоливания разбавленного раствора электролита в мембранных каналах /

В. И. Заболоцкий, Н. Д. Письменская, В.В. Никоненко // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – № 6. – С. 707-713.

18. Заболоцкий, В. И. Определение чисел переноса ионов через мембрану методом ее гидродинамической изоляции / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, И. В. Орёл, К. А. Лебедев. // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – С. 1150-1155.

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

20. Заболоцкий, В. И. Прецизионный метод измерения чисел переноса ионов в ионообменных мембранах / В. И. Заболоцкий, Л. Ф. Ельникова, Н. В. Шельдешов, А. В. Алексеев // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – С. 1626-1629.

21. Ким, А.М. Органическая химия: Учебное пособие – 3 изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во. – 2002. – 971 с.

22. Ковалев, Н. В. Получение и электрохимические свойства гетерогенных биполярных мембран с катализатором реакции диссоциации воды / Н. В. Ковалев, Т. В. Карпенко, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11. – № 4. – С. 263-278.

23. Козадеров, О. А. Сорбционные характеристики и электропроводность анионообменных мембран в растворах молочной кислоты / О. А. Козадеров, О. А. Козадерова, В. Ю. Чернова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. – № 1. – С. 18-27.

24. Козадерова, О. А. Сорбционные характеристики и диффузионная проницаемость анионообменной мембраны МА-41 в растворах молочной кислоты / О. А. Козадерова, С. А. Калинина, Е. А. Моргачева, С. И. Нифталиев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21. – № 3. – С. 317-325.

25. Кононов, Ю. А. Методика дифференцированного определения чисел переноса в ионитовых мембранах при электродиализе водных растворов

электролитов / Ю. А. Кононов, Б. М. Вревский // Журн. прикл. химии. – 1971. – С. 927-929.

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

27. Котов, В. В. Перенос ионов пирофосфорной кислоты через анионообменные мембраны различной химической природы / В. В. Котов, Д. В. Ненахов, К. Е. Стекольников // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 1. – С. 112-116.

28. Котов, В. В. Перенос слабых электролитов через ионообменные мембраны / В. В. Котов, Н. И. Исаев, В. А. Шапошник // Журн. физ. химии. – 1972. – Т. 46. – С. 539-540.

29. Котов, В. В. Электродиализ водных растворов, содержащих органические электролиты: монография / В. В. Котов, О. В. Перегончая, И. М. Бодякина – Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 97 с.

30. Ласкорин, Б. Н. Ионообменные материалы и их применение / Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, М. Н. Гантман – М.: Госатомиздат. – 1961. – 287 с.

31. Мазунин, С.А. Технология получения дигидрофосфата калия в системе с высаливанием / С. А. Мазунин, В. Л. Чечулин, С. А. Фролова, Н. С. Кистанова // Хим. промышленность. – 2010. – Т. 87. – Р. 6-15.

32. Мельников, С. С. Вольтамперные характеристики асимметричных биполярных мембран / С. С. Мельников, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 4. – С. 663-673.

33. Мельников, С. С. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран / С. С. Мельников, В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12. – № 2. – С. 143-148.

34. Мельникова, Е. Д. Влияние реакций протонирования-депротонирования на диффузию хлорида аммония через анионообменную мембрану / Е. Д. Мельникова, К. А. Цыгурина, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко // Мембраны и мембранные технологии. –2021. – Т. 11. – № 5. – С. 360-370.

35. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М: Мир, 1974. – 1093 с.

36. Нафикова, Е. В. Синтез бактерицидов и ингибиторов сероводородной коррозии на основе диэтиламина, гидрохлоридов пиперилена и изопрена / Е. В. Нафикова, В.И. Левашова, Т.Ф. Дехтярь // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – № 5. – С. 397-400.

37. ООО Объединенная химическая компания "Щекиноазот"; <http://n-azot.ru/product/geterogennye-ionoobmennye-membrany?lang=RU>

38. Патент № 1011684 СССР Способ получения лимонной кислоты: № 3375843/28-13: заявл. 29.12.1981: опубл. 15.04.1983 / Никифорова Т. А., Гурецкая В. Ф., Аглиш И. В., и др.

39. Патент № 1047835 СССР Способ получения бикарбоната щелочного металла: № 3434708/23-26: заявл. 06.05.1982: опубл. 15.10.1983 / Львов А. В., Фиошин М. Я., Соловьев Г. С., и др.; – 4 с.

40. Патент № 120373 Российская Федерация В01D 71/06 (2006.01) Асимметричная биполярная мембрана: № 2012124136/05: заявл. 08.06.2012: опубл. 20.09.2012 / Заболоцкий В. И., Мельников С. С., Шельдешов Н. В.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кубанский государственный университет" (ФГБОУ ВО "КубГУ"). – 6 с.: ил.

41. Патент № 137910 СССР Способ получения малоновой кислоты: № 659800/23: заявл. 19.03.1960: опубл. 1961 / Грудьев И. Л

42. Патент № 180606 СССР 547.416.07 (088.8) Способ получения первичных фторсодержащих алифатических аминов: № 1004619/23-4: заявл.

24.04.1965: опубл: 26.03.1966 / Кнунянц И. Л., Герман Л. С., Подольский А. В.;  
– 2 с.

43. Патент № 2387446 Российская Федерация А61К 31/165 (2006.01),  
С07С 215/46 (2006.01), С07С 217/54 (2006.01), С07D 309/12 (2006.01).  
1-Фенил-2-диметиламинометилциклогексановые соединения для лечения  
депрессий и боли: № 2005104821/04: заявл. 20.01.2006: опубл. 27.04.2010 /  
Э. Фридерихс, В. Штрассбургер, У. Янель, О. Циммер Х. Бушманн, Й. Холенц,  
Д. Заундерс, Х.-Г. Хенниз, В. Энгльбергер; патентообладатель Грюненталь  
ГМБХ (DE).

44. Патент № US3738945 Polyquaternary flocculants: № 115556: заявл.  
16.02.1971: опубл. 12.06.1973 / Panzer H. P. – 12 с.

45. Патент № 2537564 Российская Федерация С07С 209/08 (2006.01),  
С07С 211/10 (2006.01), С02F 1/461 (2006.01) Способ получения амина: №  
2013136661/04: заявл. 05.08.2013: опубл. 10.01.2015 / Быковский Н. А.,  
Даминев Р. Р., Фаткуллин Р. Н., Пучкова Л. Н.; патентообладатель  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования "Уфимский государственный  
нефтяной технический университет". – 9 с.

46. Патент № 85815 СССР Способ получения диметилдитиокарбамата  
диметиламина: заявл. 02.08.1949: опубл. 10.10.1950 / Шебуев А.И.,  
Гольдфарб М. И., Курченинова Н.К., и др.; – 2 с.

47. Письменная, Н. Д. Влияние модификации поверхности  
гетерогенной анионообменной мембраны на интенсивность электроконвекции  
у ее поверхности / Н. Д. Письменная, С. А. Мареев, Е. В. Похидня, и др. //  
Электрохимия. – 2019. – Т. 55. – № 12. – С. 1471-1489.

48. Пурселли, Ж. Электродиализ с биполярными мембранами: основы  
метода, оптимизация, применения / Ж. Пурселли // Электрохимия. – 2002. –  
Т. 38. – № 8 – С. 1026-1033.

49. Раузен, Ф. В. Регенерация растворов солей электродиализом с биполярными мембранами / Ф. В. Раузен, С. С. Дудник, Г. З. Нефедова, и др. // Журн. прикл. химии. – 1974. – Т. 47. – С. 347-351.

50. Решетникова А.К. Перенос дикарбоновых кислот через ионообменные мембраны / А. К. Решетникова, М. В. Рожкова, В. В. Котов, И. Б. Акименко // Электрохимия. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 200-203.

51. Самуйленко, А. Я. Промышленные способы биотехнологического получения и выделения молочной кислоты / А. Я. Самуйленко, В. И. Еремец, С.А. Гринь, и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т.20. – №4. – С. 123-126.

52. Смирнов, В. А. Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная) / В. А. Смирнов – М.: Легкая пищевая промышленность, 1983. – 264 с.

53. Справочник химика. Т.3. (ред. Никольский Б.П.). – М.-Л.: Химия, 1965. – С. 184.

54. Умнов, В. В. Строение области пространственного заряда на границе катионообменник/анионообменник в биполярных мембранах / В. В. Умнов, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – № 4. – С. 450-455.

55. Цурко, В. В. Оценка эффективности терапии у больных остеоартритом мелких суставов кистей топическим препаратом Вольтарен Эмульгель 2% (диклофенака диэтиламин 2%) / В. В. Цурко, М. А. Громова // Терапевтический архив. – 2021. – Т. 5. – № 93. – С. 599-604.

56. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. В кн: Мембраны и мембранные технологии (ред. Ярославцев А.Б.). – М.: Научный Мир, 2013. – 70 с.

57. Шельдешов, Н. В. Модифицированный метод гидродинамической изоляции для измерения потоков и чисел переноса ионов через анионообменную мембрану в системе «серная кислота–амин и его соль» / Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий, Т. В. Карпенко, Н. В. Ковалев // Мембраны и мембранные технологии. – 2020. – Т. 10. – № 3. – С. 198-204.

58. Шельдешов, Н. В. Катализ реакции диссоциации воды фосфорнокислотными группами биполярной мембраны МБ-3 / Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий, Н. Д. Письменская, Н. П. Гнусин // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – С. 791-795.

59. Шельдешов, Н. В. Числа переноса коионов через ионообменные мембраны в смешанных системах / Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий, М. В. Шадрин, М. В. Соловьева // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63. – № 4. – С. 892-895.

60. Afsar, N. U. Cation exchange membrane integrated with cationic and anionic layers for selective ion separation via electrodialysis / N. U. Afsar, M. A. Shehzad, M. Irfan, et al. // Desalination. – 2019. – V. 458. – P. 25-33.

61. Akerberg, C. An economic evaluation of the fermentative production of lactic acid from wheat flour / Akerberg C., Zacchi G. // Bioresour. Technol. – 2000. – V. 75. – P. 119-126.

62. Arroyo, J. Electrochemically controlled transport of anions across polypyrrole-based membranes / J. Arroyo, M. Akieh-Pirkanniemi, G. Lisak, et al. // J. Membrane Science. – 2019. – V. 581. – P. 50-57.

63. Bailly, M. Production of organic acids by bipolar electrodialysis: realizations and perspectives / M. Bailly // Desalination. – 2002. – V. 144. – P. 157-162.

64. Balster, J. Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity / J. Balster, R. Sumbharaju, S. Srikantharajah, et al. // J. Membr. Sci. – 2007. – V. 287. – P. 246-256.

65. Bayati, B. Removal of HSS from industrial amine solution by anionic resin (case study: ilam gas refinery) / B. Bayati, M. Mirshekari, A. Veisy, L. M. Gando-Ferreira // Chem. Zvesti. – 2019. – V. 73. – № 2. – P. 491-500.

66. Bélafi-Bakó, N. A study on applications of membrane techniques in bioconversion of fumaric acid to L-malic acid / N. Bélafi-Bakó, L. Nemestóthy, L. Gubicza // Desalination. – 2004. – V. 162. – P. 301-306.

67. Berezina, N. P. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure // N. P. Berezina, N. A. Kononenko, N. P. Gnusin, O. A. Dyomina // *Adv. Colloid and Interface Sci.* – 2008. – V. 139. – P. 3-28.

68. Chandra, A. Physicochemical interactions of organic acids influencing microstructure and permselectivity of anion exchange membrane / A. Chandra, E. Bhuvanesh, S. Chattopadhyay // *Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2019. – V. 560. – P. 260-269.

69. Chandra, A. Surface modification of anion exchange membrane using layer-by-layer polyelectrolytes deposition facilitating monovalent organic acid transport / A. Chandra, E. Bhuvanesh, P. Mandal, S. Chattopadhyay // *Colloids Surf. A.* – 2018. – V. 558. – P. 579-590.

70. Chandra, A. Switching selectivity of carboxylic acids and associated physico-chemical changes with pH during electro dialysis of ternary mixtures / A. Chandra, J.G.D. Tadimeti, E. Bhuvanesh, et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2018. – V. 193. – P. 327-344.

71. Chandra, A. Transport hindrances with electro dialytic recovery of citric acid from solution of strong electrolytes / A. Chandra, J. Ganesh, D. Tadimeti, S. Chattopadhyay // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2018. – V. 26. – P. 278-292.

72. Chang, Y. Conversion of ethylene diamine dihydrochloride into ethylenediamine by electro dialytic water-splitting / Y. Chang // *J. Appl. Electrochem.* – 1979. – V. 9. – P. 731-736.

73. De Groot, M. T. Bipolar membrane electro dialysis for the alkalization of ethanolamine salts / M. T. de Groot, R. M. de Rooij, A. A. C. M. Bos, G. Bargeman // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 378. – P. 415-424.

74. Demina, O.A. Theoretical estimation of differential coefficients of ion-exchange membrane diffusion permeability / O. A. Demina, N. A. Kononenko, I. V. Falina, A. V. Demin // *Colloid J.* – 2017. – V. 79. – № 3. – P. 317-327.

75. Długolecki, P. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations / P. Długolecki, B. Anet, S. J. Metz, et al. / *J. Membrane Science.* – 2010. – V. 346. – P. 163-171.76. Dohno, R. Permeability of mono-carboxylate

ions across an anion exchange membrane / R. Dohno, T. Azum, S. Takashima // *Desalination*. – 1975. – V. 16. – № 1. – P. 55-64.

77. Eliseeva, T. V. Effects of circulation and facilitated electromigration of amino acids in electro dialysis with ion-exchange membranes / T. V. Eliseeva, V. A. Shaposhnik // *Russ. J. Electrochem.* – 2000. – V. 36. – P. 64-67.

78. Eliseeva, T. Demineralization and separation of amino acids by electro dialysis with ion-exchange membranes / T. Eliseeva, V. Shaposhnik, I. Luschik // *Desalination*. – 2002. – V. 149. – P. 405-409.

79. Ferrer, J.S.J. Formic acid regeneration by electromembrane processes / J. S. J. Ferrer, S. Laborie, G. Durand, M. Rakib // *J. Membr. Sci.* – 2006. – V. 280. – P. 509-516.

80. Frilette, V. J. Preparation and characterization of bipolar ion-exchange membranes. / V. J. Frilette // *J. Phys. Chem.* – 1956. – V. 60. – P. 435-439.

81. Garg, B. A technology review for regeneration of sulfur rich amine systems / B. Garg, T. V. Verheyen, P. Pearson, et al. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. – 2018. – V. 75. – P. 243-253.

82. Grushevenko, E. Effect of Carbon Dioxide Loading on Removal of Heat Stable Salts from Amine Solvent by Electro dialysis / E. Grushevenko, S. Bazhenov, V. Vasilevsky, et al. // *Membranes*. – 2019. – V. 9. – № 152. – P. 1-14.

83. Hábová, V. Electro dialysis as useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth / V. Hábová, K. Melzoch, M. Rychtera, B. Sekavová // *Desalination*. – 2004. – V. 163. – P. 361-372.

84. Hinton, J. F. Solvation numbers of ions / J. F. Hinton, E. S. Amis // *Chemical Reviews*. – 1971. – V. 71. – № 6. – P. 627-674.

85. Huang, C. Application of electro dialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments / C. Huang, T. Xu, Y. Zhang, et al. // *J. Membr. Sci.* – 2007. – V. 288. – P. 1-12.

86. Huang, C. Regenerating flue-gas desulfurizing agents by bipolar membrane electro dialysis (BMED): effect of molecular structure of alkanolamines

on the regeneration performance / C. Huang, T. Xu, X. Yang // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 41. – № 3. – P. 984-989.

87. Igliński, B. Modification of Citric Acid Technology Using Electrodialysis / G. Piechota, P. Iwański // *Sust. Chem. Eng.* – 2020. – V. 1. – P. 62-71.

88. Ishibashi, N. Preparation of caustic soda and hydrochloric acid by use of bipolar ion-exchange membrane / N. Ishibashi, K. Hirano // *J. Electrochem. Soc. Japan.* – 1958. – V. 26. – P. 8-11.

89. Jiang, C. Mathematical modelling and experimental investigation of CO<sub>2</sub> absorber recovery using an electro-acidification method / C. Jiang, S. Li, D. Zhang, et al. // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 360. – P. 654-664.

90. Jiang, C. Membranes for the recovery of organic acids from fermentation broths / C. Jiang, Y. Wang, T. Xu // *Membrane Technologies for Biorefining.* – 2016. – P. 135-161.

91. Karaffa, L. Production of Organic Acids by Fungi / L. Karaffa, C. P. Kubicek // Elsevier. – 2020. – P. 406-419.

92. Kemperman, A.J.B. Ed., Handbook on Bipolar Membrane Technology, Twente University Press, Enschede. 2000.

93. Kim, Y. H. Lactic acid recovery from fermentation broth using one-stage electrodialysis / Kim Y.H., Moon S.-H. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2001. – V. 76. – P. 169-178.

94. Kontturi, K. A method for determination of transport numbers in ion exchange membranes / K. Kontturi, A. Ekman, P. Forssell // *Acta Chemica Scandinavica A.* – 1985. – V. 39. – № 4. – P. 273-277.

95. Kontturi, K. A new method for determining transport numbers of charged membranes from convective diffusion experiments / K. Kontturi, S. Mate, J. A. Manzanares, J. Pellicer, M. Vuoristo // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1994. – V. 378. – P. 111-116.

96. Korngold, E. Conversion of dipotassium malate to malic acid by electromembrane processes / E. Korngold, N. Belayev, L. Aronov, Y. Oren // *Desalination.* – 2006. – V. 195. – P. 153-159.

97. Kozaderova, O. Electromass transfer in the system «Cation exchange membrane – ammonium nitrate solution» / O. Kozaderova, O. Kozaderov, S. Niftaliev // *Membranes*. – 2022. – V. 12. – 1144.
98. Kressman, T. R. E. The effect of concentration on the transport of ions through ion-selective membranes / T. R. E. Kressman, F. L. Tye. // *Concentration and ion-selectivity*. – 1959. – V. 21. – P. 1441-1450
99. Kressman, T. R. E. The effect of current density on the transport of ions through ion-selective membranes / T. R. E. Kressman, F. L. Tye // *Disc. Faraday Soc.* – 1956. – V. 21. – P. 185-192.
100. Kurzrock, T. Recovery of succinic acid from fermentation broth / T. Kurzrock, D. S. Weuster-Botz // *Biotechnol Lett.* – 2010. – V. 32. – P. 331-339.
101. Lakshminarayanaiah, N. Transport phenomena in membranes. – New York: Academic Press, 1969. – 517 p.
102. Lameloise, M.-L. Concentration and purification of malate ion from a beverage industry waste water using electrodialysis with homopolar membranes / M.-L. Lameloise, H. Matinier, C. Fargues // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V. 343. – P. 73-81.
103. Lameloise, M.-L. Recovering l-malic acid from a beverage industry waste water: Experimental study of the conversion stage using bipolar membrane electrodialysis / M.-L. Lameloise, R. Lewandowski // *J. Membr. Sci.* – 2012. – V. 403-404. – P. 196-202.
104. Lemairea, J. Purification of organic acids by chromatography with strong anionic resins / J. Lemairea, C.-L. Blanc, F. Lutin, et al. // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – V. 1458. – P. 63-69.
105. Liang, Z. Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based solvents / Z. Liang, H. Liu, K. Fu, et al. // *Int. J. Greenh. Gas Con.* – 2015. – V. 40. – P. 26-54.
106. Lightfoot, E. N. Ion Exchange Membrane Purification of Organic / E. N. Lightfoot, I. J. Friedman // *Ind. Eng. Chem.* – 1954. – V. 46. – P. 1579-1583.

107. López-Garzón, C.S. Recovery of carboxylic acids produced by fermentation / C. S. López-Garzón, A. J. J. Straathof // *Biotechnol. Adv.* – 2014. – V. 32. – P. 873-904.
108. Luo, G. S. Use of the electrodialysis process to concentrate a formic acid solution / G. S. Luo, S. Pan, J. G. Liu // *Desalination.* – 2002. – V. 150. – P. 227-234.
109. Luo, T. Selectivity of ion exchange membranes: A review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // *J. Membrane Science.* – 2018. – V. 555. – P. 429-454.
110. MEGA Group; RALEX® electro separation membranes. Bipolar membranes RALEX® BM: roll/sheet/EDBM; <https://www.mega.cz/membranes/>
111. Melnikov, S. Peculiarities of transport structural parameters of ion-exchange membranes in solutions containing anions of carboxylic acids / S. Melnikov, D. Kolot, E. Nosova, V. Zabolotskiy // *J. Membr. Sci.* – 2018. – V. 557. –P. 1-12.
112. Melnikov, S. S. Study of electrodialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electrodialysis / S.S. Melnikov, O.A. Mugtamo, V.I. Zabolotsky // *Sep. Purif. Technol.* – 2020. – V. 235. – 116198.
113. Metayer, M. Facilitated transport of alanine and phenylalanine through sulfonic cation- exchange membranes / M. Metayer, M. Legras, O. Grigorchouk, et al. // *Desalination.* – 2002. – V. 147 – P. 375-380.
114. Molnár, E. Utilization of electrodialysis for galacturonic acid recovery / E. Molnár, M. Eszterle, K. Kiss, et al. // *Desalination.* – 2009. – V. 241. – P. 81-85.
115. Moon, P. J. Competitive anion transport in desalting of mixtures of organic acids by batch electrodialysis / P. J. Moon, S. J. Parulekar, S.-P. Tsai // *J. Membr. Sci.* – 1998. – V. 141. – P. 75-89.
116. Münchinger, A. Selective ion transport through hydrated cation and anion exchange membranes I. The effect of specific interactions / A. Münchinger, K.-D. Kreuer // *J. Membrane Science.* – 2019. – V. 592. – 117372.117.
- Nagasubramanian, P. K. Use of bipolar membranes for generation of acid and base

- an engineering and economic analysis / P. K. Nagasubramanian, F. P. Chlanda, K. J. Liu // *J. Membr. Sci.* – 1977. – V. 2. – P. 109-124.

118. Nam, H.-G. Continuous separation of succinic acid and lactic acid by using a three-zone simulated moving bed process packed with Amberchrom-CG300C / H.-G. Nam, C. Park, S.-H. Jo, et al. // *Process Biochem.* – 2012. – V. 47. – P. 2418-2426.

119. Nativ, P. Ion transport and selectivity in thin film composite membranes in pressuredriven and electrochemical processes / P. Nativ, N. Fridman-Bishop, Y. Gendel // *J. Membrane Science.* – 2019. – V. 584. – P. 46-55.

120. Novalic, S. Recovery of organic acids with high molecular weight using a combined electro dialytic process / S. Novalic, T. Kongbangkerd, K. D. Kulbe // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 166. – P. 99-104.

121. Oda, Y. On the transport number for ion-exchange resin membrane / Y. Oda, T. Yawataya // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1956. – V. 29. – P. 673-679.

122. Ottay, M. Membrane transference numbers from a new emf method / M. Ottay, T. Frarland, S. K. Ratkje, S. Moller-Holst // *J. Membr. Sci.* – 1992. – V. 74. – P. 1-8.

123. Pennetier, A. Efficient hydrogenation of aliphatic amides to amines over vanadium-modified rhodium supported catalyst / A. Pennetier, W. Y. Hernandez, B. T. Kusema, S. Streiff // *Applied Catalysis A.* – 2021. – V. 624. – 118301.

124. Pinacci, P. Recovery of citric acid from fermentation broths by electro dialysis with bipolar membranes / Pinacci P., Radaelli M. // *Desalination.* – 2002. – V. 148. – P. 177-179.

125. Pismenskaya, N. Concentration dependencies of diffusion permeability of anion-exchange membranes in sodium hydrogen carbonate, monosodium phosphate, and potassium hydrogen tartrate solutions / N. Pismenskaya, V. Sarapulova, E. Nevakshenova, et al. // *Membranes.* – 2019. – V. 9. – P. 1-20.

126. Pismenskaya, N. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes Current–voltage characteristics / N. Pismenskaya,

V. Nikonenko, B. Auclair, G. Pourcelly // *J. Membr. Sci.* – 2001. – V. 189. – P. 129-140.

127. Prochaska, K. Recovery of fumaric acid from fermentation broth using bipolar electrodialysis / Prochaska K., Woźniak-Budych M. J. // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 469. – P. 428-435.

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

129. Rózsenszki, T. Demonstration of bipolar membrane electrodialysis technique for itaconic acid recovery from real fermentation effluent of *Aspergillus terreus* / T. Rózsenszki, P. Komáromy, É. Hülber-Beyer, et al. // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2021. – V. 175. – P. 348-357.

130. Rybalkina, O. A. Catalytic effect of ammonia-containing species on water splitting during electrodialysis with ion-exchange membranes / O. A. Rybalkina, K. A. Tsygurina, E. D. Melnikova et al. // *Electrochimica Acta.* – 2019. – V. 299. – P. 946-962.

131. Saha, B. C. *Fermentation Biotechnology.* – Boston: American Chemical Society, 2003. – 287 p.

132. Sarapulova, V. Unusual concentration dependence of ion exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions. effect of ampholyte nature / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya, et al. // *J. Membr. Sci.* – 2015. – V. 479. – P. 28-38.

133. Sata, T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions / T. Sata // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 167. – P. 1-31.

134. Shaposhnik, V. A. Assisted electromigration of bipolar ions through ion-selective membranes in glycine solutions / V. A. Shaposhnik, T. V. Eliseeva,

A. Yu. Tekuchev, I. G. Lushchik // Russ. J. Electrochem. – 2001. – V. 37. – P. 170-175.

135. Shaposhnik, V. A. Barrier effect during the electrodialysis of ampholytes / V. A. Shaposhnik, T. V. Eliseeva // J. Membr. Sci. – 1999. – V. 161. – P. 223-228.

136. Sheldeshov N.V. Electrochemical characteristics of heterogeneous bipolar membranes and electromembrane process of recovery of nitric acid and sodium hydroxide from sodium nitrate solution / N. V. Sheldeshov, V. I. Zabolotsky, N. V. Kovalev, T. V. Karpenko // Sep. Purif. Technol. – 2020. – V. 241. – 116648.

137. Sheldeshov, N. V. The influence of catalytic additives on electrochemical properties of bipolar membranes / N. V. Sheldeshov, V. I. Zabolotskii, A. V. Beshpalov, et al. // Petr. Chem. – 2017. – V. 57. – P. 518-522.

138. Simons, R. / Preparation of a high performance bipolar membrane / J. Membr. Sci. – 1993. – V. 78. – P. 13-23.

139. Strathmann, H. Electrodialysis a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // Desalination. – 2010. – V 264. – P. 268-288.

140. Strathmann, H. Ion-exchange membrane separation processes / H. Strathmann – Amsterdam: Elsevier. – 2004. – 360 p.

141. Strathmann, H. Ion-exchange membranes in the chemical process industry / H. Strathmann, A. Grabowski, G. Eigenberger // Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – V. 52. – P. 10364-10379.

142. Tanaka, Y. Ion Exchange Membranes. Fundamentals and Applications, 2nd Edition. Amsterdam: Elsevier Science, 2015. – 522 p.

143. Thang, V. H. Detailed investigation of an electrodialytic process during the separation of lactic acid from a complex mixture / Thang, V. H., W. Koschuh, K. D. Kulbe, S. Novalin // J. Membr. Sci. – 2005. – V. 249. – P. 173-182.

144. Trivedi, G. S. Studies on bipolar membranes. Part II - Conversion of sodium acetate to acetic acid and sodium hydroxide / G. S. Trivedi, B. G. Shah, S. K. Adhikary, et al. // React. Funct. Polym. – 1997. – V. 32. – P. 209-215.

145. Verma, N. Amine system problems arising from heat stable salts and solutions to improve system performance / N. Verma, A. Verma // *Fuel Process. Technol.* – 2009. – V. 90. – P. 483-489.
146. Wang, M. Process intensification for post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A critical review / M. Wang, A.S. Joel, C. Ramshaw et al. // *Appl. Ener.* – 2015. – V. 158. – P. 275-291.
147. Wang, Q. Purification of organic acids using electrodialysis with bipolar membranes (EDBM) combined with monovalent anion selective membranes / Q. Wang, G. Q. Chen, L. Lin, et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – V. 279. – P. 119739.
148. Wang, Q. Recovery of lactic acid from kitchen garbage fermentation broth by four-compartment configuration electro dialyzer / Q. Wang, G. Cheng, X. Sun, B. Jin // *Proc. Biochem.* – 2006. – V. 41. – P. 152-158.
149. Wang, X. In situ combination of fermentation and electrodialysis with bipolar membranes for the production of lactic acid: Operational compatibility and uniformity / X. Wang, Y. Wang, X. Zhang, T. Xu // *Bioresour. Technol.* – 2012. – V. 125. – P. 165-171.
150. Wang, Y. Production of monoprotic, diprotic, and triprotic organic acids by using electrodialysis with bipolar membranes: Effect of cell configurations / Y. Wang, N. Zhang, C. Huang, T. Xu // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 385-386. – P. 226-233.
151. Wang, Y. Which is more competitive for production of organic acids, ion-exchange or electrodialysis with bipolar membranes? / Y. Wang, C. Huang, T. Xu // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 374. – P. 150-156.
152. Wang, Z. X. Recovery of organic acids from waste salt solutions derived from the manufacture of cyclohexanone by electrodialysis / Z. X. Wang, Y. B. Luo, P. Yu // *J. Membr. Sci.* – 2006. – V. 280. – P. 134-137.
153. Widiassa, I. N. Performance of a novel electrodeionization technique during citric acid recovery / I. N. Widiassa, P. D. Sutrisna, I. G. Wenten // *Sep. Purif. Technol.* – 2004. – V. 39. – P. 89-97.

154. Xu, T. Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes / T. Xu, W. Yang // *Chem. Eng. Process.* – 2002. – V. 41. – P. 519-524.
155. Xu, T. Development of bipolar membrane-based processes / T. Xu // *Desalination.* – 2001. – V. 140. – P. 247-258.
156. Xu, T. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review / T. Xu // *Resources, conservation and recycling.* – 2002. – V. 37. – P. 1-22.
157. Xu, T. Electrodialysis-Based Separation Technologies: A Critical Review / T. Xu, C. Huang // *AIChE J.* – 2008. – V. 54. – P. 3147-3159.
158. Zabolotsky, V.I. Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolyte / V. I. Zabolotsky, A. R. Achoh, K. A. Lebedev, S. S. Melnikov // *J. Membr. Sci.* – 2020. – V. 608. – 118152.
159. Zhang, Y. Composite anion exchange membrane made by layer-by-layer method for selective ion separation and water migration control / Y. Zhang, R. Liu, Q. Lang, et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2018. – V. 192. – P. 278-286.
160. Zhou, Z. Removal of heat-stable salts from lean amine solution using bipolar membrane electrodialysis / Z. Zhou, Y. Lin, Y. Jin, et al. // *J. Membr. Sci.* – 2022. – V. 645. – P. 120213.
161. Zyryanova, S.V. The effect of concentration and ph of nacl solution on the transport properties of anion exchange membranes with different fixed groups / S. V. Zyryanova, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko // *Petr. Chem.* – 2018. – V. 58. – № 11. – P. 965-974.