

УДК 541.183.12:541.135

КОНКУРИРУЮЩИЙ ПЕРЕНОС МАЛОНОВОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ ЧЕРЕЗ КОММЕРЧЕСКУЮ И МОДИФИЦИРОВАННУЮ АНИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ Ralex AMH

© 2022 г. Т. В. Карпенко^а, *, Н. В. Ковалев^а, К. Р. Кириллова^а, А. Р. Ачох^а,
С. С. Мельников^а, Н. В. Шельдешов^а, В. И. Заболоцкий^а

^аКубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: tany1328@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 07.12.2021 г.

Измерены вольт-амперные характеристики анионообменной мембраны Ralex AMH и двухслойной мембраны Ralex AMH/МФ-4СК в растворах уксусной и малоновой кислот и коэффициенты селективной проницаемости этих кислот через обе мембраны в области значений pH от 1 до 8 и плотностей электрического тока от 0 до 5 А/дм². Показано, что анионообменная мембрана Ralex AMH обладает преимущественной селективностью по отношению к малоновой кислоте во всем диапазоне pH и плотностей тока. Двухслойная мембрана Ralex AMH/МФ-4СК при всех значениях pH селективна к уксусной кислоте при плотностях тока меньше предельного электродиффузионного. При токах, превышающих предельный, эта мембрана селективна к малоновой кислоте. Значение коэффициента селективной проницаемости объясняется протеканием двух конкурирующих процессов: диссоциацией молекул воды, ускоряющейся при токах выше предельного на исследуемых мембранах, и процессами протонирования – депротонирования с участием ионов и молекул малоновой и уксусной кислот.

Ключевые слова: анионообменная мембрана, двухслойная мембрана, уксусная кислота, малоновая кислота, вольт-амперная характеристика, электродиализное разделение

DOI: 10.1134/S2218117222020055

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время органические кислоты находят широкое применение в различных областях химической промышленности: текстильной, пищевой, фармацевтической [1]. Кислоты, используемые для технических нужд, производятся химическим путем на основе нефтехимического сырья и продуктов сухой перегонки древесины [2]. В тех случаях, когда кислоты имеют пищевое или медицинское назначение, используется биотехнологический синтез, то есть способ с использованием культивированных микроорганизмов [3–5]. Этот способ является более предпочтительным с точки зрения экологичности процесса и безопасности для здоровья человека.

Поскольку после процесса ферментации образуется многокомпонентная смесь, на следующей стадии необходимо выделение отдельной кислоты или ее соли из ферментационной смеси и ее очистка. В литературе описаны методы разделения кислот и их солей, включая осаждение и подкисление [6], фильтрацию, ионный обмен [7], экстракцию [6, 8], перекристаллизацию [9]. По-

мимо того, что вышеперечисленные процессы длительны, они не соответствуют требованиям современной “зеленой химии”. Осаждение кислот в виде кальциевых солей и последующее подкисление серной кислотой приводит к образованию гипса в виде отхода. Использование органических растворителей требует их последующего удаления из стоков для предотвращения их сброса в окружающую среду. Разделение кислот кристаллизацией сопряжено с их низким выходом. Использование прямой перегонки нецелесообразно вследствие высоких энергозатрат, а также вследствие возможного изменения формы целевого продукта, например, полимеризации молочной кислоты. Что касается ионного обмена, то на стадии регенерации ионообменных смол требуется большое количество реагентов, кроме того, образуется большое количество солевых стоков. Таким образом, для получения и последующего разделения органических кислот необходимы более целесообразные методы как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Этих недостатков лишен электродиализный метод выделения кислот. Его преимуществом является одностадийность, уменьшение загрязнения окружающей среды и малое потребление электроэнергии. Широкое распространение электродиализ получил в процессах получения пищевых кислот [10]: молочной [11–14], лимонной [15–18], яблочной [19], fumarовой [20], муравьиной [21], уксусной [16, 22], шавелевой [16], итаконовой [23].

В последние годы возрос интерес к исследованию процессов электромембранного разделения органических кислот и сильных электролитов. Так в [24] изучался процесс извлечения лимонной кислоты из растворов, содержащих хлориды металлов, в [20] – процесс выделения fumarовой кислоты из смеси с ацетатом и хлоридом натрия, в [25] была предложена двухступенчатая система очистки молочной кислоты от незаряженных органических и заряженных неорганических компонентов.

В отдельных случаях в ферментативных процессах образуется смесь органических кислот. Для разделения таких смесей применяют электродиализ [19, 26–28] и ионный обмен [7]. Проблема разделения органических кислот возникает при их получении окислением циклогексанона [29] и гидролизом пектина [30], при их выделении из стоков [31]. Влияние pH раствора, плотности тока, сорбции кислот на мембранах и степени набухания мембран на эффективность процесса разделения смеси органических кислот исследовано в [32].

Электродиализные методы используются и для отделения аминокислот от неорганических компонентов. При этом для разделения используется генерация ионов водорода и гидроксидов на поверхности ионообменной мембраны при высоких плотностях тока в результате ускорения диссоциации воды. Возникающее при этом изменение pH в диффузионном слое приводит к перезарядке ионов аминокислот, что блокирует их дальнейшую миграцию через мембраны [33, 34].

Новые возможности для разделения ионов появляются при использовании многослойных ионообменных мембран, которые получают в результате модифицирования ионообменных мембран [35, 36]. Использование таких мембран позволяет разделять моно- и двухвалентные ионы: кальция и натрия [37], лития и магния [38], сульфатные и хлоридные ионы [39]. В [40] предложен метод послойного осаждения полиэлектролитов различной полярности на поверхности анионообменной мембраны для придания ей селективности к однозарядным анионам. Двухслойная мембрана [41], полученная нанесением катионообменной пленки на анионообменную мембрану-подложку, и являющаяся одновременно асимметричной биполярной мембраной, при плотно-

стях 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.

Целью данной работы является исследование конкурирующего переноса уксусной и малоновой кислот через гетерогенную мембрану Ralex AMH и двухслойную мембрану Ralex AMH/МФ-4СК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления модельного раствора использовались уксусная кислота квалификации ХЧ и малоновая кислота квалификации ЧДА.

В качестве исследуемых мембран в электродиализном процессе разделения уксусной и малоновой кислот использовались гетерогенная анионообменная мембрана Ralex AMH [42] и двухслойная мембрана Ralex AMH/МФ-4СК, электрохимические характеристики которой приведены в [43, 44]. Двухслойная мембрана была получена нанесением раствора МФ-4СК в изопропанол на промышленную анионообменную мембрану Ralex AMH, предварительно обезжиренную и обработанную уксусной кислотой для улучшения сцепления образующейся пленки с мембраной-подложкой [41].

Для исследования микроструктуры и химического состава двухслойной мембраны Ralex AMH/МФ-4СК были получены электронно-микроскопические снимки среза этой мембраны с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 7502. Образец исследуемой мембраны охлаждали в жидком азоте в течение 3–5 мин и разрезали стальным лезвием при температуре жидкого азота. Далее на срез в вакууме методом магнетронного напыления наносили слой графита толщиной 10 нм для предотвращения накопления электрического заряда на поверхности образца в процессе его электронно-микроскопического исследования.

Выбор составов растворов для исследования динамических вольт-амперных характеристик и конкурирующего переноса уксусной и малоновой кислот через анионообменную мембрану Ralex AMH и двухслойную мембрану Ralex AMH/МФ-4СК проводился на основе кривых распределения различных форм 0.2 М уксусной и 0.2 М малоновой кислот в зависимости от pH растворов (рис. 1), вычисленных по константам диссоциации уксусной ($pK_a = 4.76$) и малоновой ($pK_{a1} = 1.38$, $pK_{a2} = 5.68$) кислот при температуре 25°C методом расчета ионных равновесий в растворах [45].

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.

Электропроводность анионообменной мембраны Ralex AMH в модельных растворах измерялась при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ разностным методом с помощью пинцетной кондуктометрической ячейки и измерителя иммитанса E7-21.

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 вольт-амперных характеристик и коэффициентов селективной проницаемости этих кислот на анионообменной мембране Ralex AMH и двухслойной мембране Ralex AMH/МФ-4СК. Измерение проводилось в проточной четырехэлектродной ячейке (рис. 2), образованной последовательно расположенными катионообменной мембраной Ralex CMH, исследуемой анионообменной Ralex AMH или двухслойной мембраной Ralex AMH/МФ-4СК и биполярной мембраной аМБ-2м, электрохимические характеристики которой приведены в [46]. Последовательность мембран в электрохимической ячейке (рис. 2а) совпадает с последовательностью мембран в трехкамерной элементарной ячейке электродиализного аппарата с биполярными мембранами [47]. Электрохимическая ячейка, показанная на рис. 2б, отличается от предыдущей тем, что вместо анионообменной мембраны в ней используется модифицированная анионообменная мембрана (двухслойная мембрана). Биполярная мембрана использовалась в этой ячейке для переноса анионов органических кислот в камеру 3 в форму кислот. Рабочая площадь мембран и электродов составляла 2.83 см^2 . Межмембранное расстояние во всех камерах равнялось 6 мм.

В процессе эксперимента перистальтически насосами LOIP LS-301 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 элек-

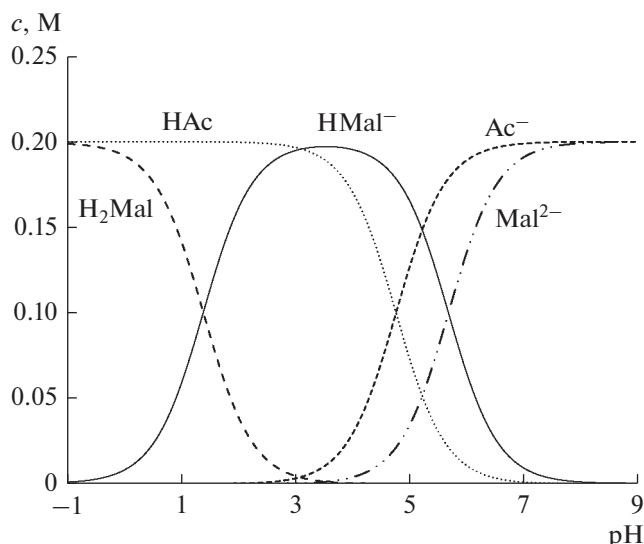


Рис. 1. Зависимость концентраций ионов и молекул в растворах, содержащих 0.2 М уксусную и 0.2 М малоновую кислоту, от pH раствора.

трохимической 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 перенесенные через исследуемую мембрану анионы и молекулы уксусной и малоновой кислот, содержащий в начале эксперимента 0.05 М ацетата натрия, циркулировал через примембранную камеру, обращенную к катоду (камера 3). В электродных камерах циркулировал 0.1 М раствор нитрата натрия.

При измерении динамических вольт-амперных характеристик анионообменной мембраны Ralex AMH или двухслойной мембраны Ralex AMH/МФ-4СК использовались стандартные хлорид-серебряные электроды, соединенные через буферные емкости с капиллярами, расположенными по обе стороны от исследуемой мембраны на одинаковом расстоянии к ее поверхности. Измерения проводили в гальванодинамическом режиме в диапазоне токов от 0 до 80 мА при скорости развертки $2 \times 10^{-5} \text{ А/с}$ и температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB 100N. При измерении динамических вольт-амперных характеристик анионообменной мембраны Ralex AMH рабочую площадь мембраны с обеих сторон уменьшали до 0.94 см^2 с помощью уплотнительной прокладки с меньшим отверстием.

Исследования конкурирующего переноса уксусной и малоновой кислот через анионообмен-

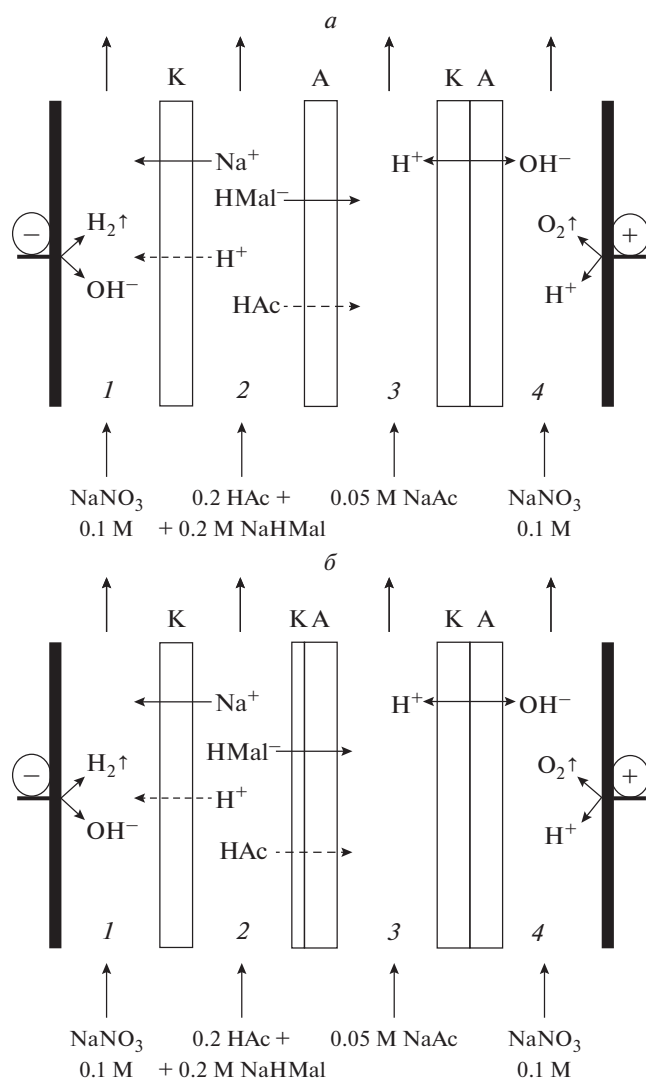


Рис. 2. Схема электрохимической ячейки, предназначенной для исследования переноса уксусной и малоновой кислот через анионообменную мембрану Ralex AMH (а) и двухслойную мембрану Ralex AMH/МФ-4СК (б) при пропускании электрического тока при рН раствора равном 3 в камере 2.

ную мембрану Ralex AMH и двухслойную мембрану Ralex AMH/МФ-4СК проводили в проточной четырехкамерной электрохимической ячейке, аналогичной описанной выше (рис. 2), без использования капилляров с хлорид-серебряными электродами.

Длительность каждого эксперимента составляла 3 ч. Через каждый час из раствора, 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

[48]. 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 ч. 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 ее 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 уксусной и малоновой кислот в виде молекул и ионов в растворе 3 имеет вид:

$$J_{\text{Mal(Ac)}} = \frac{n_{\text{Mal(Ac)},i+1} - n_{\text{Mal(Ac)},i}}{\tau_{i+1} - \tau_i}, \quad (1)$$

где $J_{\text{Mal(Ac)}}$ — поток малоновой или уксусной кислоты в виде молекул и ионов в камеру 3, моль/с; $n_{\text{Mal(Ac)}, i+1}$ и $n_{\text{Mal(Ac)}, i}$ — количества малоновой или уксусной кислот в виде молекул и ионов в растворе 3 в два последующих момента времени, моль; τ_{i+1} и τ_i — моменты времени, с.

Коэффициент селективной проницаемости малоновой и уксусной кислот $P_{\text{Mal/Ac}}$ [37, уравнение (2)] через исследуемую мембрану рассчитывали по уравнению (2):

$$P_{\text{Mal/Ac}} = \frac{J_{\text{Mal}c_{\text{Ac}}}}{J_{\text{Ac}c_{\text{Mal}}}}, \quad (2)$$

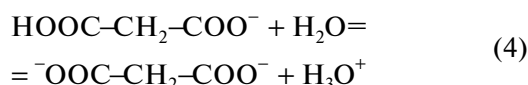
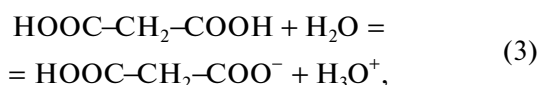
где c_{Ac} и c_{Mal} — суммарные концентрации анионов и молекул уксусной кислоты и соответственно анионов и молекул малоновой кислоты в растворе 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения толщины пленки МФ-4СК на поверхности анионообменной мембраны Ralex AMH было получено электронное изображе-

ние среза исследуемой мембраны (рис. 3). Методом локального рентгеноспектрального микроанализа (рис. 4) подтверждено присутствие ионов фтора, входящих в состав катионообменного слоя МФ-4СК (рис. 4а, квадраты), и ионов хлора, которые являются противоионами в анионообменном слое (рис. 4б, круги). Анализ полученных снимков показал, что толщина пленки МФ-4СК составляет около 20 мкм.

Динамические вольт-амперные характеристики анионообменной мембраны Ralex АМН (рис. 5) имеют необычный вид – их наклон не уменьшается, как обычно при наступлении предельного электродиффузионного тока на ионообменной мембране, а увеличивается с возрастанием плотности тока. Расчет предельного тока по однозарядному малонатному иону (1.7 А/дм²) для условий эксперимента показывает, что изгиб вольт-амперных 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 (табл. 1).

Вольт-амперные характеристики анионообменной мембраны Ralex АМН в целом согласуются с предложенными в работах В.В. Котова и сотр. процессами, протекающими на границе “мембрана–раствор”, которые влияют на перенос слабых электролитов через ионообменные мембраны [49–52]. 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 гидроксила, образующихся при диссоциации молекул воды на границе

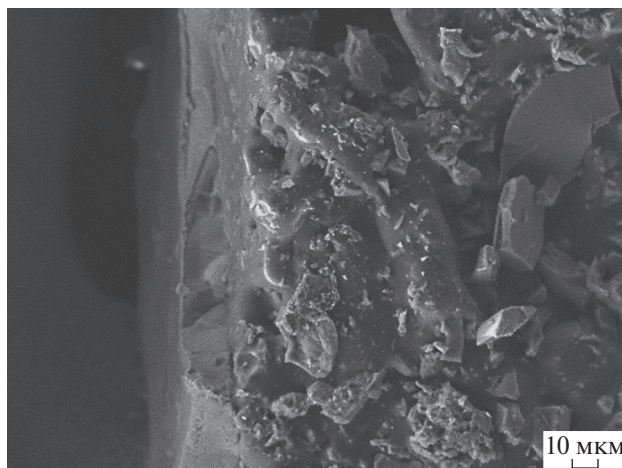


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение среза двухслойной мембраны Ralex АМН/МФ-4СК в области границы модифицирующего катионообменного слоя МФ-4СК (расположен слева) и анионообменной мембраны (расположена справа).

“мембрана–раствор” при токах, выше предельного, на форму, в которой существует слабый электролит в растворе, и на потоки ионов слабых кислот через мембрану.

Однако вольт-амперные характеристики анионообменной мембраны Ralex АМН в растворах карбоновых кислот в диапазоне рН от 1 до 8 (рис. 5) имеют совершенно другой вид, чем в [53]. На них вместо плато предельного тока наблюдается увеличение наклона вольт-амперной характеристики.

Из динамических вольт-амперных характеристик (рис. 5) видно, что нанесение на поверхность гетерогенной анионообменной мембраны Ralex АМН пленки МФ-4СК приводит к тому, что вольт-амперные 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 (3)–(5)) могут происходить и на границе между катионообменной плен-

Таблица 1. Электропроводность κ_s анионообменной мембраны Ralex АМН в модельных растворах

Состав равновесного с мембраной раствора	κ_s , См/см ²
0.2 М NaHMal	0.104
0.2 М Na ₂ Mal	0.187
0.2 М NaAc	0.092

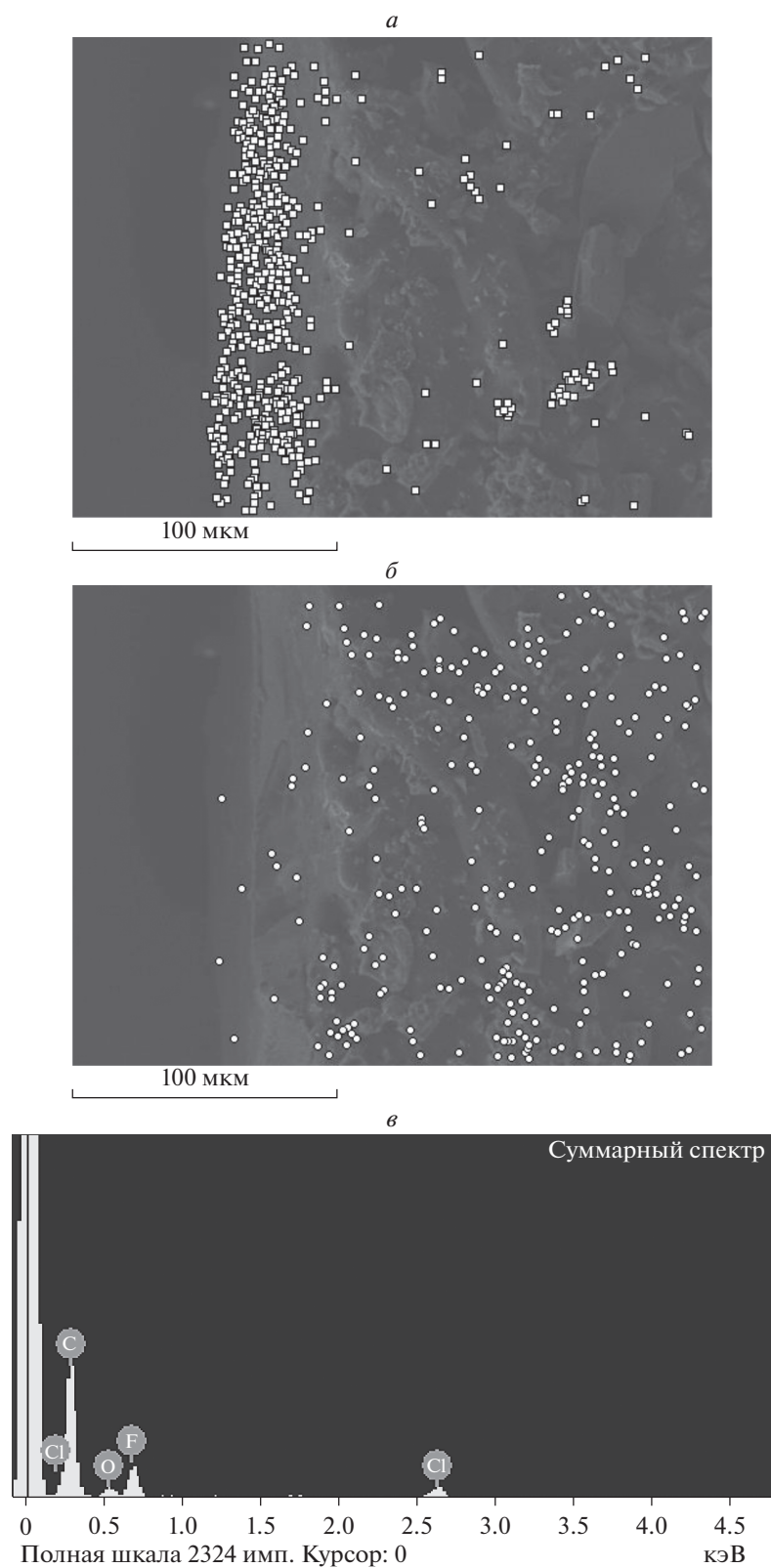


Рис. 4. Карты распределения атомов фтора (*a*) и атомов хлора (*б*), наложенные на электронно-микроскопическое изображение среза двухслойной мембраны Ralex АМН/МФ-4СК (рис. 3), и спектр распределения элементов (*в*), снятый на всей поверхности среза мембраны (рис. 3). Квадратами (*a*) обозначены ионы фтора, входящие в состав полимерной матрицы катионообменного слоя МФ-4СК, круги (*б*) – ионы хлора, которые являются противоионами в анионообменном слое. 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.

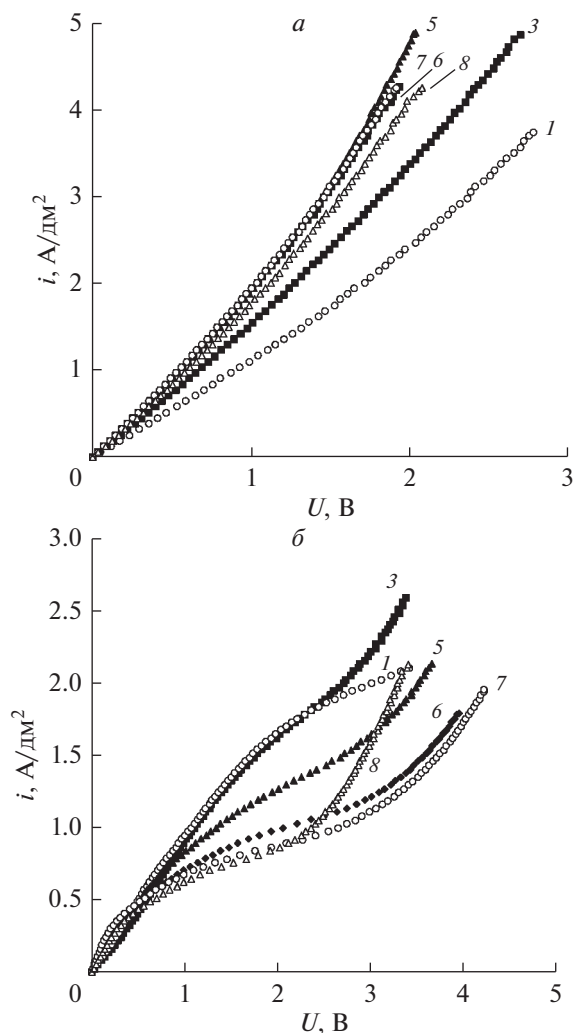


Рис. 5. Динамические вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex AMH (а) и двухслойной мембраны Ralex AMH/МФ-4СК (б). Цифрами на графике указаны значения pH раствора в камере 3 (рис. 2). Кривые обозначены маркерами вместо линий для их большего различия между собой.

кой МФ-4СК и анионообменной мембраной Ralex AMH при протекании электрического тока через двухслойную мембрану Ralex AMH/МФ-4СК. При этом одно- и двухзарядные анионы малоновой кислоты и анионы уксусной кислоты поступают в фазу анионообменной мембраны Ralex AMH, а ионы водорода – в катионообменную пленку МФ-4СК.

Анализ зависимостей коэффициентов селективной проницаемости малоновой и уксусной кислот от плотности тока при различных значениях pH растворов показывает, что анионообменная мембрана Ralex AMH обладает большей селективностью к малоновой кислоте (рис. 6).

Наибольшая селективность к малоновой кислоте наблюдаются при pH 1, когда в растворе при-

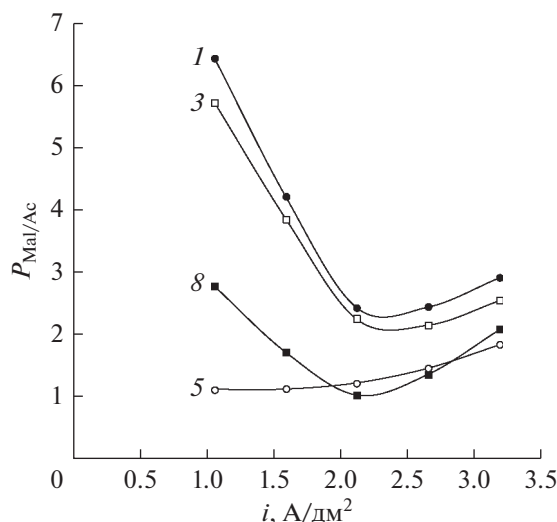


Рис. 6. Зависимость коэффициента селективной проницаемости малоновой и уксусной кислот от плотности тока при различных значениях pH для анионообменной мембраны Ralex AMH. Цифрами на графике указаны значения pH раствора в камере 3 (рис. 2).

сутствуют однозарядный анион малоновой кислоты, а также молекулы малоновой и уксусной кислот. В этом случае происходит преимущественно электромиграционный перенос однозарядного аниона малоновой кислоты из раствора в анионообменную мембрану. Наименьший коэффициент селективной проницаемости наблюдается при 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 ее селективностью к двухзарядным ионам вследствие эффекта преимущественной сорбции двухзарядных противоионов по сравнению с однозарядными.

Наличие пленки МФ-4СК, содержащей сульфокислотные группы, в двухслойной мембране Ralex AMH/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 (рис. 7). В этой области токов мембрана Ralex AMH/МФ-4СК селективна к уксусной кислоте, причем коэффициент селективной проницаемости уксусной кислоты по отношению к малоновой достигает значения $P_{Ac/Mal} = 1/P_{Mal/Ac} = 1/0.45 = 2.2$.

При токах, больших предельного, мембрана Ralex AMH/МФ-4СК селективна к малоновой

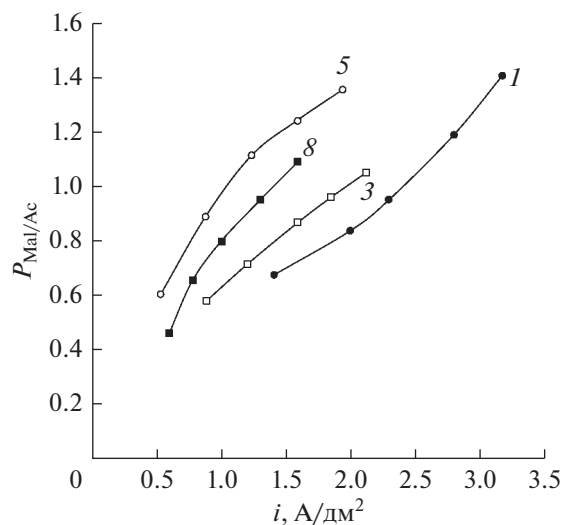


Рис. 7. Зависимость коэффициента селективной проницаемости малоносовой и уксусной кислот от плотности тока при различных значениях pH для двухслойной мембраны Ralex AMH/MF-4CK. Цифрами на графике указаны значения pH раствора в камере 3 (рис. 2).

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 малоносовой 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 малоносовой кислоты и остается постоянным диффузионный перенос уксусной кислоты через мембрану Ralex AMH/MF-4CK.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Селективное разделение малоносовой и уксусной кислот исследовано на анионообменной мембране Ralex AMH и двухслойной мембране Ralex AMH/MF-4CK. Показано, что на величину коэффициента специфической селективности существенное влияние оказывают значение pH раствора и плотность электрического тока. Электродиализное выделение из раствора преимущественно малоносовой кислоты наиболее эффективно при использовании анионообменной мембраны при низких плотностях тока и pH раствора. В этом случае в растворе находятся в основном молекулы уксусной кислоты и однозарядные анионы малоносовой кислоты. При этом разделение осуществляется за счет преимущественного переноса анионов малоносовой кислоты под действием

электрического тока через анионообменную мембрану.

Для электродиализного выделения уксусной кислоты целесообразно использование двухслойной мембраны Ralex AMH/MF-4CK при низких значениях плотности тока и высоких значениях pH раствора. В данных условиях двухслойная мембрана Ralex AMH/MF-4CK обладает селективностью по отношению к однозарядным анионам уксусной кислоты, вследствие доннановского исключения двухзарядных анионов малоносовой кислоты из сульфокатионитного слоя MF-4CK. При плотностях тока выше предельного электродиффузионного мембрана Ralex AMH/MF-4CK проявляет селективность к малоносовой кислоте. В этом случае ионы водорода, появляющиеся в диффузионном слое около мембраны в результате диссоциации молекул воды на границе слоев “MF-4CK | анионообменная мембрана Ralex AMH”, связываются с ацетатными анионами с образованием молекул уксусной кислоты. Перенос через двухслойную мембрану в этих условиях осуществляется преимущественно однозарядными анионами малоносовой кислоты.

Таким образом, подбирая оптимальные параметры проведения электродиализного процесса и тип мембраны, можно достичь разделения уксусной и малоносовой кислоты методом электродиализа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 19-13-00339.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang C. Membrane Technologies for Biorefining. 2016. P. 135.
2. Грудьев И.Д. Пат. СССР № 137910 // Бюл. изобр. 1961. № 9. (англоязычная версия: Grud'yev I.D. Pat. SU № 137910 // Byull. Izobret. 1961. № 9. (in Russian))
3. Никифорова Т.А. Пат. СССР № 1011684. // Бюл. изобр. 1983. № 14. (англоязычная версия: Nikiforova T.A. Pat. SU № 1011684 // Byull. Izobret. 1983. № 14. (in Russian))
4. Смирнов В.А. Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная). М.: Легкая пищевая промышленность, 1983. 264 с. (англоязычная версия: Smirnov V.A. Pishchevye kisloty (limonnaya, molochnaya, vinnaya). M.: Legkaya pishchevaya promyshlennost', 1983. 264 p. (in Russian))
5. Самуйленко А.Я., Еремец В.И., Гринь С.А., Шинкарев С.М., Неминущая Л.А., Скотникова Т.А., Лермонтов С.А., Канарский А.В., Мингазова Л.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. № 4. С. 123. (англоязычная версия: Samujlenko A.Ya., Eremec V.I., Grin' S.A., SHinkarev S.M., Neminushchaya L.A., Skotnikova T.A., Lermontov S.A., Kanarskij A.V., Mingazova L.A. // Vestnik Kazanskogo

- tekhnologicheskogo universiteta. 2017. V. 20. № 4. P. 123. (in Russian)
6. Kurzrock T., Weuster-Botz D. // *Biotechnol. Lett.* 2010. V. 32. P. 331.
 7. Nam H.-G., Park C., Jo S.-H., Suh Y.-W., Mun S. // *Process Biochem.* 2012. V. 47. P. 2418.
 8. López-Garzón C.S., Straathof A.J.J. // *Biotechnol. Adv.* 2014. V. 32. P. 873.
 9. Демина Н.Г., Румянцева Н.Ф., Антонова С.В., Лукьянов Д.А., Федоров А.С., Бондаренко П.Ю., Гулевич А.Ю., Дебабов В.Г. // *Биотехнология.* 2015. № 6. С. 52. (англоязычная версия: Demina N.G., Rutyanceva N.F., Antonova S.V., Luk'yanov D.A., Fedorov A.S., Bondarenko P.YU., Gulevich A.YU., Debabov V.G. // *Biotechnologiya.* 2015. № 6. P. 52. (in Russian))
 10. Huang C., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G. // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 288. P. 1.
 11. Akerberg C., Zacchi G. // *Bioresour. Technol.* 2000. V. 75. P. 119.
 12. Wang Q., Cheng G., Sun X., Jin B. // *Process Biochem.* 2006. V. 41. P. 152.
 13. Wang X., Wang Y., Zhang X., Xu T. // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 125. P. 165.
 14. Kim Y.H., Moon S.-H. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001. V. 76. P. 169.
 15. Xu T., Yang W. // *Chem. Eng. Process.* 2002. V. 41. P. 519.
 16. Wang Y., Zhang I N., Huang C., Xu T. // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 385–386. P. 226.
 17. Pinacci P., Radaelli M. // *Desalination.* 2002. V. 148. P. 177.
 18. Igliński B., Piechota G., Iwański P. // *Sust. Chem. Eng.* 2020. V. 1. P. 62.
 19. Lameloise M.-L., Lewandowski R. // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 403–404. P. 196.
 20. Prochaska K., Woźniak-Budych M.J. // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 469. P. 28.
 21. Ferrer J.S.J., Laborie S., Durand G., Rakib M. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 280. P. 509.
 22. Trivedi G., Shah B., Adhikary S., Indusekhar V., Rangarajan R. // *React. Funct. Polym.* 1997. V. 32. P. 209.
 23. Rózsenszki T., Komáromy P., Hülber-Beyer É., Bakonyi P., Nemestóthy N., Bélafi-Bakó K. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2021. V. 175. P. 348.
 24. Chandra A., Tadimeti J.G.D., Chattopadhyay S. // *Chin. J. Chem. Eng.* 2018. V. 26. P. 278.
 25. Thang V. H., Koschuh W., D. Kulbe K., Novalin S. // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 249. P. 173.
 26. Moon P.J., Parulekar S.J., Tsai S.-P. // *J. Membr. Sci.* 1998. V. 141. P. 75.
 27. Korngold E., Belayev N., Aronov L., Oren Y. // *Desalination.* 2006. V. 195. P. 153.
 28. Wang Q., Chen G.Q., Lin L., Li X., E. Kentish S. // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 279. P. 119739.
 29. Wang Zh., Luo Y., Yu P. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 280. P. 134.
 30. Molnár E., Eszterle M., Kiss K., Nemestóthya N., Fekete J., Bélafi-Bakó K. // *Desalination.* 2009. V. 241. P. 81.
 31. Lameloise M.-L., Matinier H., Fargues C. // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 343. P. 73.
 32. Chandra A., Tadimeti J.G.D., Bhuvanesh E., Pathiwada D., Chattopadhyaya S. // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 193. P. 327.
 33. Shaposhnik V., Eliseeva T. // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 161. P. 223.
 34. Elisseeva T., Shaposhnik V., Luschik I. // *Desalination.* 2002. V. 149. P. 405.
 35. Sata T. // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 167. P. 1.
 36. Balster J., Sumbharaju R., Srikantharajah S., Punt I., Stamatiadis D.F., Jordan V., Wessling M. // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 287. P. 246.
 37. Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 608. P. 118152.
 38. Afsar N.U., Shehzad M. A., Irfan M., Emmanuel K., Sheng F., Xu T., Ren X., Ge L., Xu T. // *Desalination.* 2019. V. 458. P. 25.
 39. Zhang Y., Liu R., Lang Q., Tan M. // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 192. P. 278.
 40. Chandra A., Bhuvanesh E., Mandal P., Chattopadhyay S. // *Colloids Surf., A.* 2018. V. 558. P. 579.
 41. Заболоцкий В.И. Пат. РФ № 120373 // *Бюл. изобр.* 2012. № 26. (англоязычная версия: Zabolotsky V.I. Pat. RU № 120373 // *Byull. Izobret.* 2012. № 26. (in Russian))
 42. MEGA Group; RALEX® electro separation membranes. Bipolar membranes RALEX® BM: roll/sheet/EDBM; <https://www.mega.cz/membranes/>
 43. Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2010. Т. 12. № 2. С. 143. (англоязычная версия: Mel'nikov S.S., Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy.* 2010. T. 12. № 2. P. 143. (in Russian))
 44. Мельников С.С., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. № 4. С. 663. (англоязычная версия: Mel'nikov S.S., Shel'deshov N.V., Zabolockij V.I. // *Sorbcionnyye i hromatograficheskie processy.* 2014. T. 14. № 4. P. 663. (in Russian))
 45. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 448 с. (англоязычная версия: *Batler Dzh.N. Ionnye ravnovesiya.* L.: Himiya, 1973. 448 p. (in Russian))
 46. Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I., Kovalev N.V., Karpenko T.V. // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 241. 116648.
 47. 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. С. 70. (англоязычная версия: *Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I. Bipolar ion-exchange membranes. Preparation. Properties. Application,* in *Membranes and Membrane Technologies (in Russian),* Yaroslavlsev A.B., Eds, M.: Nauchnyy Mir, 2013. P. 70.)
 48. Справочник химика. Т. 3. (ред. Никольский Б.П.). М.-Л.: Химия, 1965. С. 184. (англоязычная версия: *Spravochnik himika. T. 3. (red. Nikol'skij B.P.).* M.-L.: Himiya, 1965. P. 184. (in Russian))

49. *Котов В.В., Исаев Н.И., Шапошник В.А.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 539. (англоязычная версия: *Kotov V.V., Isaev N.I., Shaposhnik V.A.* // Zhurn. fiz. khimii. 1972. T. 46. P. 539. (in Russian))
50. *Котов В.В., Емельянов Д.Е., Харьянов Е.Н.* // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 1. С. 58. (англоязычная версия: *Kotov V.V., Emel'yanov D.E., Har'yanov E.N.* // Zhurn. prikl. khimii. 1985. V. 58. № 1. С. 58. (in Russian))
51. *Решетникова А.К., Рожкова М.В., Котов В.В., Акименко И.Б.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 2. С. 200. (англоязычная версия: *Reshetnikova A.K., Rozhkova M.V., Kotov V.V., Akimenko I.B.* Transport of dicarboxylic acids across ion-exchange membranes // Rus. J. Electrochem. 1996. V. 32. № 2. P. 180.)
52. *Котов В.В., Ненахов Д.В., Стекольников К.Е.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 1. С. 112–116. (англоязычная версия: *Kotov V.V., Nenakhov D.V., Stekol'nikov K.E.* // Rus. J. Electrochem. 2010. V. 46. № 1. P. 107.)
53. *Котов В., Перегончая О., Бодякина И.* Электродиализ водных растворов, содержащих органические электролиты. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 96 с. (англоязычная версия: *Kotov V., Peregonchaya O., Bodyakina I.* E'lektrodializ vodny'x rastvorov, soderzhshhix organicheskie e'lektrolity'. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 96 p. (in Russian))

Competing Transport of Malonic and Acetic Acids Through Commercial and Modified Ralex AMH Anion-Exchange Membrane

T. V. Karpenko^{1, *}, N. V. Kovalev¹, K. R. Kirillova¹, A. R. Achoh¹, S. S. Melnikov¹,
N. V. Sheldeshov¹, and V. I. Zabolotsky¹

¹Kuban State University, 149 Stavropol str., Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: tany1328@mail.ru

The current-voltage characteristics of the Ralex AMH anion-exchange membrane and the Ralex AMH/MF-4SK double-layer membrane in solutions of acetic and malonic acids and the permselectivity coefficients of these acids through both membranes in the range of pH values from 1 to 8 and electric current densities from 0 to 5 A/dm² were measured. It is shown that the Ralex AMH anion-exchange membrane has preferential selectivity to malonic acid in the all range of pH and current densities. The Ralex AMH/MF-4SK double-layer membrane is selective to acetic acid at all pH values at current densities less than the limiting electrodiffusion current. At currents exceeding the limit, this membrane is selective to malonic acid. The value of the permselectivity coefficient is explained by the occurrence of two competing processes: dissociation of water molecules accelerating at currents above the limiting current on the studied membranes, and protonation–deprotonation processes involving ions and molecules of malonic and acetic acids.

Keywords: anion-exchange membrane, double-layer membrane, acetic acid, malonic acid, current-voltage characteristic, electrodialysis separation