

mCMC-PEG-CS 双极膜在电还原 制备巯基乙酸中的应用

陈妮娜^{1,2}, 陈日耀¹, 郑曦¹, 陈晓¹, 陈震¹

(1. 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007; 2. 漳州城市职业学院, 漳州 363000)

摘要 以 Fe^{3+} 改性羧甲基纤维素(CMC)和聚乙二醇(PEG)共混物为阳膜, 以戊二醛改性壳聚糖(CS)和聚乙二醇共混物为阴膜, 制备了 mCMC-PEG-CS 双极膜, 并将其用作电解还原制备巯基乙酸(TGA)电解槽中阴阳两室间的隔膜. 以硫代硫酸钠法合成的巯基乙酸(TGA)和二硫代二乙酸(DTDGA)混合物为原料, 研究了酸浓度、温度及电解电流密度对电还原 DTDGA 制备 TGA 的生成量和电流效率的影响. 实验结果表明, 在 TGA 初始合成质量分数为 2.79%, 电流密度为 10 mA/cm^2 , $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 电解时, 阴极室电还原产物巯基乙酸的电流效率为 74.69%, 电解过程中的平均电流效率为 54.02%. 与传统的金属还原法还原 DTDGA 制备的 TGA 相比, 不仅避免了昂贵的金属还原剂锌的消耗, 而且消除了反应副产物锌泥对环境的污染.

关键词 mCMC-PEG-CS 双极膜; 巯基乙酸(TGA); 电还原; 二硫代二乙酸(DTDGA)

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)03-0578-07

双极膜是一种新型的离子交换复合膜, 由阴离子交换膜(AM)、阳离子交换膜(CM)及中间界面亲水层组成. 在直流电场作用下, 双极膜可将水离解, 在膜两侧分别得到氢离子和氢氧根离子. 双极膜的电渗析技术为解决环境、化工、生物和海洋化工等领域中的技术难题带入新的生机和活力^[1~4]. 利用双极膜电渗析技术回收和制备有机酸, 改变了传统繁杂的发酵制备工艺, 解决了耗材及废气残渣污染环境等问题^[5]. 我们课题组^[6,7]成功地将双极膜应用于电合成高铁酸盐工艺中, 双极膜中电离出的 OH^- 迁移入阳极室中, 补充了电生成 FeO_4^{2-} 时对 OH^- 的需求, 同时也有效地阻止了 FeO_4^{2-} 向阴极室的扩散, 提高了 FeO_4^{2-} 的得率与电流效率.

巯基乙酸(TGA)又名硫代乙醇酸, 其结构中含有巯基($-\text{SH}$)和羧基($-\text{COOH}$), 可用作卷发剂、脱毛剂、分析试剂及金属表面处理剂等, 以巯基乙酸为原料的系列精细化工产品有着广阔的市场前景. 因此对现行的 TGA 合成工艺的优化改进、提高产品收率及质量和减少生产过程中的污染等研究具有重要工业应用价值.

现有的巯基乙酸生产方法主要有硫脲法和硫化氢钠法, 硫脲法为大多数厂家所采用, 但该法合成路线长, 原料成本高, 收率低; 而硫化氢钠法合成方法先进, 流程简便, 但由于不能有效地阻止副反应的发生, 收率仅为 50% 左右^[8]. 除此之外, 现行的制备方法均存在一个共同问题, 即在水解过程中生成较多的副产物二硫代二乙酸(DTDGA), 工业上多采用加入相当于反应料质量分数 2% ~ 3% 的高纯锌粉将 DTDGA 还原为 TGA, 以提高产品收率, 其结果使得生产成本大幅度增加, 且出现了“锌泥”环境污染的问题^[9].

本文以电化学还原法制备巯基乙酸. 以 Fe^{3+} 改性羧甲基纤维素(CMC)和聚乙二醇(PEG)共混物为 mCMC-PEG 阳膜; 以戊二醛改性壳聚糖(CS)和聚乙二醇共混物为 mCS-PEG 阴膜, 制备了改性羧甲基纤维素-聚乙二醇-壳聚糖(mCMC-PEG-CS)双极膜. 在双极膜中水电离后生成的 H^+ ^[10~12] 透过 mCMC-PEG 阳离子交换膜进入阴极室中, 补充了巯基乙酸电合成过程中 H^+ 的消耗, 既提高了 TGA 的产品收率, 又消除了环境污染问题.

收稿日期: 2007-06-05.

基金项目: 福建省科技厅福建省自然科学基金(批准号: D0710009)和福建省教育基金(批准号: 2007F5032)资助.

联系人简介: 陈震, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事应用电化学研究. E-mail: zc1224@pub1.fz.fj.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

羧甲基纤维素钠盐(粘度 300 ~ 800, 含 Na 质量分数为 6.5% ~ 8.5%)、壳聚糖(脱乙酰度 90%)、聚乙二醇($M_n = 20000$)、甲苯胺蓝(TB)、聚 *N,N*-二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAAC)、聚乙烯醇硫酸钾(PVSK, 日本和光纯药工业株式会社, 酯化度 93.6%)、戊二醛(体积分数为 25%)、 FeCl_3 、硫代硫酸钠、KCl、碘单质、 Na_2CO_3 和 H_2SO_4 均由中国医药集团化学试剂有限公司提供; 氯乙酸, 阿法埃莎(天津)化学有限公司; 甲基红和淀粉等均为市售分析纯试剂。

带隔膜的平板双室电解槽和圆筒槽(自制); DF1720SB5A 型直流稳压电源(宁波中策电子有限公司); D25-四型电动搅拌机; DF101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; B-260 恒温水浴锅, EX800 万能材料实验机, LR5K(英国 LLOYD 公司)。

1.2 mCMC-PEG-CS 双极膜的制备

取 2.5 g CMC, 配制成质量分数为 2.5% 的 CMC 水溶胶, 搅拌均匀, 减压脱泡, 得到无色透明的粘稠膜液, 取 100 mL 膜液加入一定质量比的 PEG, 于常温搅拌 2 h, 经渗析纯化 24 h 后, 流延于洁净光滑的玻璃板上, 在室温下干燥成膜. 将该膜浸泡于质量分数为 8% 的三氯化铁溶液中, 15 min 后取出自然晾干, 得到黄色透明的 mCMC-PEG 膜. 取 2 g CS, 用体积分数为 2.0% 的醋酸水溶液搅拌溶解, 配制质量分数为 2.0% 的壳聚糖醋酸水溶胶. 取 100 mL 膜液加入一定质量比的 PEG, 于常温搅拌 2 h, 缓慢滴加 3 mL 体积分数为 0.25% 的戊二醛, 加速搅拌, 减压脱泡, 得到淡黄色粘稠的 mCS-PEG 膜液, 经渗析纯化处理 24 h 后, 流延于上述黄色薄膜上, 自然干燥, 得到 mCMC-PEG-CS 双极膜. 力学性能测试结果表明, 其断裂相对伸长率为 10.68%, 拉伸强度为 6.8 MPa, 表明该双极膜具有较好的机械强度。

1.3 电荷密度的测定

按文献[13 ~ 15]方法, 以胶体滴定法测定 mCMC-PEG 膜和 mCS-PEG 膜的电荷密度(ED, mmol/g), 并分别由 $\text{ED}(\text{mCMC-PEG}) = c(10 - V)/1000m$ 和 $\text{ED}(\text{mCS-PEG}) = cV/1000m$ 换算. 式中, $V(\text{mL})$ 为样品消耗的 PVSK 标准溶液的体积; $c(\text{mmol/L})$ 为 PVSK 标准溶液基团的浓度; $m(\text{g})$ 为样品的质量。

1.4 mCMC-PEG-CS 膜在酸碱中的溶胀度测定

以干湿膜称重法测定膜的溶胀度(DS):

$$\text{DS}(\%) = [(W - W_0)/W_0] \times 100\%$$

式中, $W_0(\text{g})$ 为样品的干重, $W(\text{g})$ 为样品的湿重。

1.5 mCMC-PEG-CS 膜电性能表征

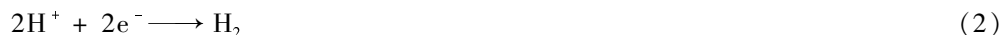
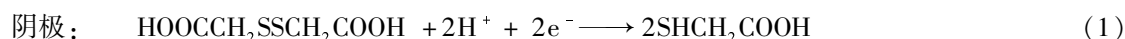
用直流稳压电源(DF1720SB5A)测定膜的 I - V 曲线, 测试装置参照文献[16]设置. mCMC-PEG-CS 双极膜(膜的横截面积为 1.04 cm^2) 夹紧在阴阳两室中, 向两室中分别注入 100 mL $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 电解液, 插入石墨电极(表观接触面积为 2 cm^2). 将膜取出后, 在相同的条件下测定其 I - V 曲线, 2 次测得的电压差值即膜的实际电压降^[17].

1.6 mCMC-PEG-CS 膜的 H^+ 渗透性能测定

以 mCMC-PEG-CS 膜为阳极室与阴极室之间的隔膜, 铅作为阴极和阳极材料, 阳极室电解液为质量分数为 25% 的 H_2SO_4 溶液, 阴极室为 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液, 容积均为 100 mL, 用恒电流仪作为电源, 每 15 min 测定一次阴极室中的 $[\text{H}^+]$, 以酚酞为指示剂, 用标定过的 NaOH 滴定。

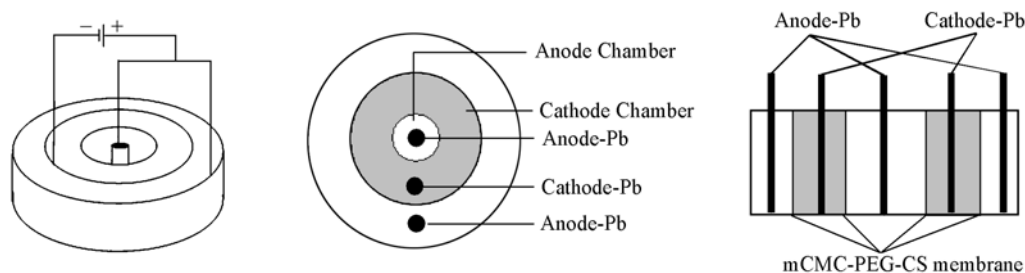
1.7 mCMC-PEG-CS 膜在电还原制备 TGA 中的应用

双槽结构示意图如 Scheme 1 所示, 以 mCMC-PEG-CS 膜为阳极室与阴极室之间的隔膜, 铅电极为阴极和阳极, 其表观面积均为 12.0 cm^2 , 电极间隔约 5.0 cm. 隔膜的有效面积为 20.0 cm^2 , 双室容积各为 110 mL, 阳极室电解液为质量分数为 25% 的 H_2SO_4 溶液 100 mL, 阴极室为自制的 DTDGA 及 TGA 的混合溶液 100 mL^[10,11], 每 10 min 用碘量法测定阴极室中的 TGA 浓度一次^[11], 电解槽内的主要反应如下:



双极膜内水及离子的迁移过程: 膜两极表面上的水扩散到阴、阳离子交换膜的界面内, 在电场力的作用下分解成 H^+ 和 OH^- , 随后分别经 mCMC-PEG 膜中的 $-\text{COO}^-$ 和 mCS-PEG 膜中的 $-\text{NRH}_2^+$ 的离子交换作用转移到双极膜的表面上, 分别进入阴、阳两室中. H^+ 透过 mCMC-PEG 阳离子膜进入阴极室中, 以补充巯基乙酸电合成过程中的消耗. 反应(1)和(3)为主要反应, 反应(2)的发生导致电流效率下降. 另外, 在电解过程中, TGA 自身可能发生自酯化反应生成副产物, 致使 TGA 收率下降^[10,11].

圆筒电解槽示意图如 Scheme 2 所示. 在同心圆筒结构的电解槽中组装进双隔膜, 即一个阴极对应于内外两个阳极. 圆心处为内阳极, 向外依次是内隔膜圈、阴极室、外隔膜圈、外阳极室和外筒. 内外阴、阳极均采用铅为电极材料, 表观面积为 12 cm^2 , 阴极室容积为 140 mL , 外阳极室容积为 300 mL , 内阳极室容积为 35 mL . 阳极室内的电解液为质量分数为 25% 的 H_2SO_4 溶液, 阴极室为自制的 DTDGA 及 TGA 的混合溶液. 采用此种结构的电解槽可以充分利用阴极内外两个表面, 电流密度分布均匀, 减小极化, 从而达到了提高电流效率和产率的目的.



Scheme 2 Schematic diagram of cylinder electrolysis cell

2 结果与讨论

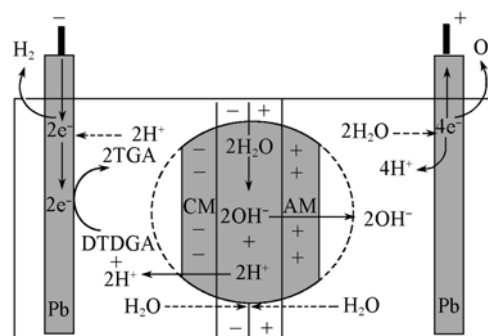
2.1 胶体电荷密度

在 $\text{pH} = 3$ 时, 测得 mCS-PEG 中 $-\text{NRH}_2^+$ 的电荷密度约为 4.37 mmol/g ; 在 $\text{pH} = 11$ 时, 测得 mCMC-PEG 中 $-\text{COO}^-$ 的电荷密度约为 3.98 mmol/g . 与文献[13~15]中的电荷密度值相比, 本文制得的双极膜电荷密度较高, 具有优良的电荷交换能力. 在电场作用下, 膜界面处的水解离生成的 H^+ 和 OH^- 分别由 mCMC-PEG 膜中的 $-\text{COO}^-$ 和 mCS-PEG 膜中的 $-\text{NRH}_2^+$ 有效地转移至双极膜的表面, 增加了离子的导电性, 降低了双极膜的 IR 降.

2.2 mCMC-PEG-CS 双极膜的溶胀性

图 1 为 mCMC-PEG-CS 膜在不同浓度酸碱溶液中的溶胀度. 改性前 $-\text{NH}_2$ (壳聚糖), $-\text{COO}^-$ (羧甲基纤维素) 及 $-\text{OH}$ 等基团具有很好的亲水性, 对水具备较强的吸附能力. 而改性后的 mCMC-PEG-CS 双极膜由于分子内部结构和基团发生了改变, 使膜中离子的解离性质发生改变, 最终使得膜的溶胀性质发生相应的变化, CS 经戊二醛交联, 发生了席夫碱反应, 醛基迅速连接到 CS 的 $-\text{NH}_2$ 上, 从而形成交联的致密的网状结构, 这种结构的形成降低了 CS 膜在水溶液中的溶解能力. 同时 CMC 用 Fe^{3+} 溶液交联后, Fe^{3+} 代替 Na^+ 与 $-\text{COO}^-$ 基团发生了类似整合交联的作用, 使 CMC 膜溶解能力降低.

实验结果表明, mCMC-PEG-CS 双极膜能稳定存在于酸碱溶液中, 且在酸溶液中的溶胀度相对比



Scheme 1 Mechanism of electro-generated of TGA in electrolysis cell using mCMC-PEG-CS as the septum

在同浓度的碱溶液中溶胀度小. 其溶胀度均随 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的增大而先增大后减小. 一定浓度的 H^+ 和 OH^- 可以使膜解离出亲水基团, 增加亲水基团数, 削弱高分子之间的相互作用, 从而增强链段的活动, 分子链上的带电基团因同性相斥而使分子链舒展, 从而使膜产生更大的自由体积; 当 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 逐渐增大时, 多余的电荷屏蔽了分子链上的带电基团, 降低了带电基团间的相斥作用, 从而降低了分子链的舒展, 膜的溶胀度减小.

当 $[H^+]$ 和 $[OH^-] > 12 \text{ mol/L}$ 时, 膜的溶胀度变小且趋于稳定. 在电生成巯基乙酸的体系中, 膜处于浓度为 $1 \sim 5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 从而可保证在工作过程中膜的溶胀度较小, 使膜具有良好的形体稳定性及机械强度.

图 2 示出了 mCMC-PEG-CS 膜在质量分数为 25% 的 H_2SO_4 溶液中不同时间和不同温度下的溶胀情况. 实验结果表明, 随着时间的变化, 膜的溶胀度不断增大, 10 h 后变化不大. 随着温度的升高, 膜的溶胀度反而下降, 当温度大于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 膜开始溶解. 说明该膜在温度 $\leq 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时置于质量分数为 25% 的 H_2SO_4 溶液中能稳定存在.

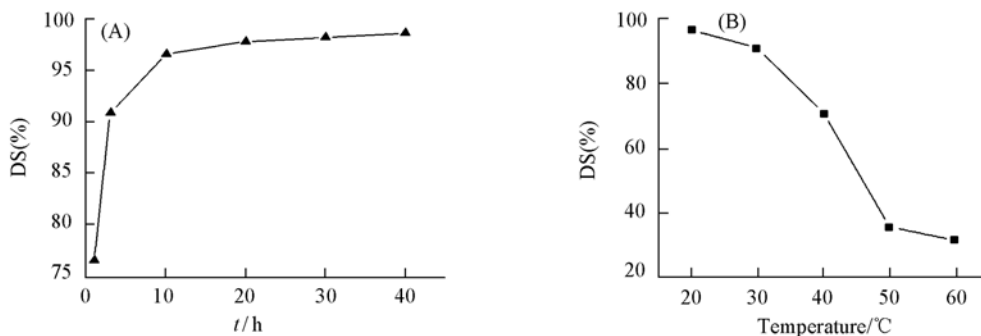


Fig. 2 DS changes of mCMC-PEG-CS membrane with the change of time (A) and temperature (B)

2.3 mCMC-PEG-CS 双极膜的 $I-V$ 曲线

图 3 为 $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 中的组装双极膜与不组装双极膜时的 $I-V$ 工作曲线^[17]. 当电流密度小于 40 mA/cm^2 时, mCMC-PEG-CS 双极膜的电压降如图 3 中阴影部分所示, 在 $0.1 \sim 0.5 \text{ V}$ 之间, 接近文献[5]报道的结果, 表明 mCMC-PEG-CS 双极膜的阻抗较小. 当电解电流密度大于 40 mA/cm^2 时, 电压陡升, 这是由于在较大的电流密度下电解时, 浓差极化增大, 膜外的水分子来不及补充入双极膜的中间层中, 中间层中形成耗尽层, 膜阻抗增大所致.

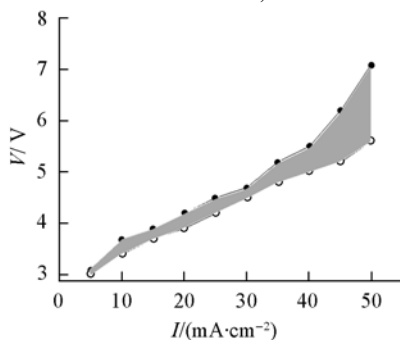


Fig. 3 Current-voltage curves in $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ solution

—○— No membrane;
—●— CMC-PEG-CS.

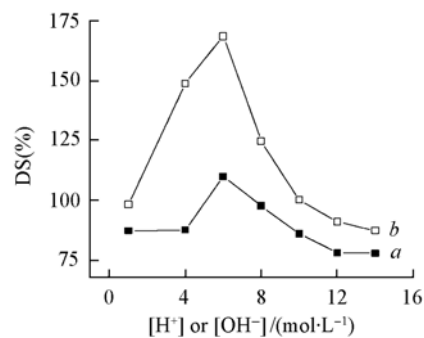


Fig. 1 DS of mCMC-PEG-CS membrane as a function of $[H^+]$ (a) or $[OH^-]$ (b)

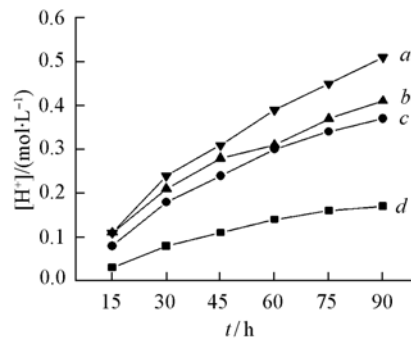


Fig. 4 Changes of concentration of H^+ in cathode chamber with the change of time

a. 30 mA/cm^2 ; b. 20 mA/cm^2 ; c. 10 mA/cm^2 ;
d. 30 mA/cm^2 (Nafion membrane).

2.4 mCMC-PEG-CS 双极膜的 H⁺ 渗透性能测定

图 4 分别为以 mCMC-PEG-CS 双极膜和 Nafion 膜作为电解隔膜, 不同电流密度下阴极室中 H⁺ 浓度的变化(阴极室电解液为 1 mol/L Na₂SO₄). 当双极膜两极反向加电压时, 由于中间界面处离子的耗尽, 产生很薄的耗尽层^[16]. 根据第二 Wien 作用效应理论, 处于高电场强度下的弱电解质有更高的解离度, 因此在同一电解条件下, 改性 mCMC-PEG-CS 双极膜的 H⁺ 渗透量(图 4 曲线 a)比 Nafion 膜的 H⁺ 渗透量(图 4 曲线 d)大. 渗透入阴极室中的 H⁺ 不但及时补充了生成 TGA 时所消耗的 H⁺, 同时还起到了阴阳两极间的离子导电作用^[12]. 随着电流密度的增大, 反向加在双极膜上的电压升高, 水的离解作用增强^[18], 进入阴极室 H⁺ 的浓度也随之增大, 但随着槽电压的升高, 阴极中的析氢副反应将明显增大, 因而电流密度不宜过大.

2.5 mCMC-PEG-CS 双极膜在电还原制备 TGA 中的应用

2.5.1 铅电极的稳态极化曲线的测定 阳极液为质量分数 25% 的硫酸水溶液, 阴极液为 DTDGA 和 TGA 混合液, 其中 TGA 的质量分数为 2.79% 的自制料液, 以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极插入阴极溶液中测定阴极极化曲线.

在常温下测定了电极铅恒电流电解条件下电还原生产 TGA 的稳态极化工作曲线, 如图 5 所示. 阴极的电极电位随电流密度的增大而提高, 铅电极因其析氢过电位高, 有利于抑制析氢的副反应, 所以本研究选用铅作为电解反应的阴极材料. 从图 5 可以看出, 当电流密度较小(小于 30 mA/cm²)时, 测得的电极电位较低, 而当电流密度大于 30 mA/cm² 时, 电极电位增大比较明显, 阴极析氢副反应加剧, 此时在阴极上可以观察到有大量的气泡(H₂)冒出. 因此电解还原制备 TGA 时应将电解电流密度控制在 30 mA/cm² 以下效果较好.

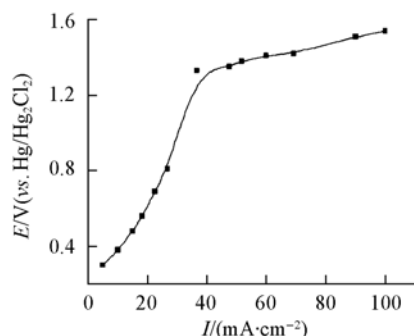


Fig. 5 Steady state polarization curve of Pb electrode determined under constant current electrolysis condition

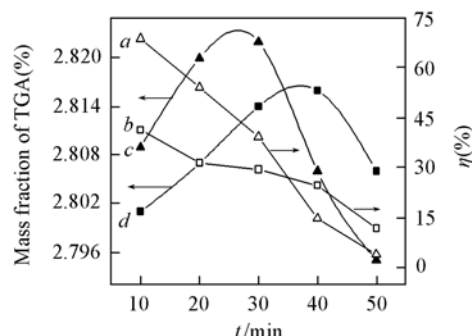


Fig. 6 Dependence of TGA mass fraction on duration of electrolysis and current efficiencies
a, c. mCMC-PEG-CS; b, d. Nafion.

2.5.2 电解制备 TGA 在室温下, 以质量分数为 25% 的 H₂SO₄ 作为阳极电解液, 铅板作为阴阳两极, 电流密度为 10 mA/cm², 分别以 mCMC-PEG-CS 双极膜和 Nafion 膜为隔膜进行电解反应(图 6). 在电解过程中 mCMC-PEG-CS 双极膜的槽电压始终维持在 2.1 V 左右, 低于以 Nafion 膜为隔膜时的槽电压 4.0 V. 随着电解时间的增长, 电流效率逐渐下降, TGA 的含量逐渐增大, 到 30 min 后 TGA 含量逐渐下降, 这是由于随着电解时间的增加, 阴极中的 [H⁺] 增大, TGA 发生自酯化反应. 以 mCMC-PEG-CS 膜为隔膜时, 在 30 min 时 TGA 产量最高, 而相应的电流效率从开始电解 10 min 的 68.77% 降到 50 min 后的 3.93%, 整个电解过程的电流效率平均为 36.16%. 以 Nafion 膜为隔膜时, 在 30 min 内电合成 TGA 的产量和电流效率都比双极膜低. 说明在同一电解条件下, mCMC-PEG-CS 双极膜有效地促进 TGA 的生成.

以 mCMC-PEG-CS 双极膜作为电解槽隔膜, 在 TGA 质量分数为 2.79% 的初始条件下, 选取 4 个因素进行实验, 其结果列于表 1 和 2 中. 可以看出, 通电量越小, 电流效率越高. 温度升高有利于提高 DTDGA 的转化和电流效率, 但由于 TGA 属于热敏性物质, 温度过高会引起副反应加剧, 所以当温度达到 50 °C 后, TGA 的总量和电流效率下降. H₂SO₄ 浓度增大, TGA 产量有所增加, 但 [H⁺] 过大和温度过高都加剧了 TGA 的自酯化反应^[10,11], 致使产量降低. 在相同条件下, 电流密度增大, TGA 的产量

也有所增加,但电流密度过高容易造成电极表面上 TGA 发生自酯化反应,电流效率下降明显,这是由于在较高电流密度下,极化速度增加,析氢反应加剧造成的.综合各方面因素,选择最佳工艺条件为 35 ℃,质量分数为 25% 的 H_2SO_4 作为阳极电解液,以铅板作为阴阳两极,电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$.为了减少浓差极化,在实验过程中持续搅拌阴极室溶液.

Table 1 Factors of electro-production of TGA

No.	Temperature/℃	$w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ (%)	$Q/(\text{A} \cdot \text{min})$	Current density/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	20	10	24	10
2	35	25	36	20
3	50	50	48	30

Table 2 Experimental results of electro-production of TGA

No.	Temperature/℃	$w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ (%)	$Q/(\text{A} \cdot \text{min})$	Current density/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\Delta w(\text{TGA})$ (%)	η (%)
1	20	25	24	10	2.820	54.05
2	20	25	36	20	2.834	40.29
3	20	25	48	30	2.822	19.65
4	35	25	24	10	2.827	68.79
5	50	25	24	10	2.812	39.31
6	20	10	24	10	2.811	37.34
7	20	40	24	10	2.802	21.61
8	35	25	36	10	2.829	58.99
9	35	25	48	10	2.839	29.48

以 mCMC-PEG-CS 膜为隔膜时,电解时间短,TGA 浓度增加明显,其时空效率高,但副反应明显,电流效率下降快.采用最佳工艺条件,用圆筒槽进行改进,结果如图 7 所示.与平板电槽进行对比,在电解 30 min 内在双槽电解中电流效率从 10 min 的 70.75% 下降到 50 min 的 7.86%,整个电解过程的电流效率为 47.17%,在 30 min 内 TGA 的产量达到 2.839%.圆筒槽的电流效率从 10 min 的 74.69% 下降到 50 min 的 25.55%,整个电解过程的电流效率达到 54.02%,在 30 min 后圆筒槽的电流效率和 TGA 产量均较平板槽的下降趋势小,这是因为圆筒槽中阴极内外两个表面电流密度分布均匀,极化小,从而达到提高电流效率和产率的目的.

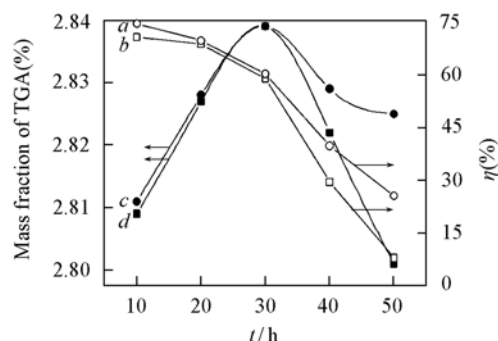


Fig. 7 Dependence of TGA mass fraction on duration of electrolysis and current efficiencies in cylinder and flat-electrolysis cell

a, c. Cylinder electrolysis cell; b, d. flat-electrolysis cell.

3 结 论

以 Fe^{3+} 改性羧甲基纤维素 (CMC) 和聚乙二醇 (PEG) 共混物为阳膜;以戊二醛改性壳聚糖 (CS) 和聚乙二醇共混物为阴膜,制备的 mCMC-PEG-CS 双极膜能稳定地存在于酸碱溶液中,具有优良的电荷交换能力、较好的机械性能和电性能.采用电还原法制备巯基乙酸时,以 mCMC-PEG-CS 双极膜作为电解槽的隔膜,以硫代硫酸钠法合成的 TGA 和 DTDGA 的混合液作为阴极电解液,以质量分数为 25% 的 H_2SO_4 作为阳极电解液,铅板为电极材料,TGA 初始质量分数为 2.79%,电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$,于 35 ℃ 电解,电流效率最大在 70% 以上,圆筒槽比平板双室槽的效果好,能较好地避免极化的发生,电流效率达到 74.69%.与传统的 Zn 粉还原法比较,采用电还原法合成 TGA,不仅有效地降低了 TGA 的生产成本,而且还避免了锌粉还原过程中“锌泥”对环境的污染,是一种重要的绿色合成技术.

参 考 文 献

- [2] Schaffner F. , Pontaher P. Y. , Sanchez V. , *et al.* . Desalination[J] , 2004 , **170** : 113—121
- [3] Hsueh C. H. , Peng Y. J. , Wang C. C. , *et al.* . J. Membrane Science[J] , 2003 , **219** : 1—13
- [4] Xu T. W. . J. Membrane Science[J] , 2005 , **263**(1/2) : 1—29
- [5] Huang C. H. , Xu T. W. , Zhang Y. P. , *et al.* . J. Membrane Science[J] , 2007 , **288** : 1—12
- [6] Ren Y. X. , Chen Z. , Chen R. Y. , *et al.* . CEJC[J] , 2007 , **5**(1) : 177—190
- [7] Ren Y. X. , Chen Z. , Chen R. Y. , *et al.* . Chin. Chem. Lett. [J] , 2006 , **17**(11) : 1527—1530
- [8] ZHANG Jing(张竞) . Chemical Propellants & Polymeric Materials(化学推进剂与高分子材料)[J] , 2002 , **88**(4) : 16—18
- [9] Nunes S. P. , Peinemann K. V. . Membrane Technology in the Chemical Industry[M] , Germany: WILEY-VCH, 2001 : 247—248
- [10] LI Fu-Xiang(李福祥) , LÜ Zhi-Ping(吕志平) , XUE Jian-Wei(薛建伟) , *et al.* . Fine Chemicals(精细化工)[J] , 2000 , **17**(6) : 363—365
- [11] FU Jian-Gang(符剑钢) , ZHONG Hong(钟宏) . J. Cent. South Univ. Technol. , Science Edition(中南工业大学学报, 自然科学版)[J] , 2003 , **34**(2) : 152—154
- [12] Kemperman A. J. B. . Translated by XU Tong-Wen(徐铜文) , FU Rong-Qiang(傅荣强) . The Handbook on Bipolar Membrane Technology(双极膜技术手册)[M] , Beijing: Chemical Industry Press, 2004 : 5—10
- [13] WU Zong-Hua(吴宗华) , CHEN Shao-Ping(陈少平) . Fine Chemicals(精细化工)[J] , 2001 , **18**(2) : 98—99
- [14] WU Zong-Hua(吴宗华) , CHEN Shao-Ping(陈少平) . Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J] , 2001 , **78**(3) : 207—210
- [15] CHEN Hao-Fan(陈浩凡) , PAN Shi-Rong(潘仕荣) , HU Yu(胡瑜) . Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报)[J] , 2003 , **22**(6) : 70—73
- [16] FU Rong-Qiang(傅荣强) , XU Tong-Wen(徐铜文) , YANG Wei-Hua(杨伟华) . Technology of Water Treatment(水处理技术)[J] , 2003 , **29**(2) : 67—69
- [17] Simons R. . Electrochimica Acta[J] , 1986 , **31**(9) : 1175—1176
- [18] Dege G. J. , Chlanda F. P. , Leel T. C. , *et al.* . Method of Making Novel Two Component Bipolar Ion Exchange Membranes, US 4253900[P] , 1981

Electro-generation of Thioglycolic Acid Using mCMC-PEG-CS Bipolar Membrane as Separator in Electrolysis Cell

CHEN Ni-Na^{1,2} , CHEN Ri-Yao¹ , ZHENG Xi¹ , CHEN Xiao¹ , CHEN Zhen^{1*}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

2. Zhangzhou City University, Zhangzhou 363000, China)

Abstract mCMC-PEG-CS bipolar membrane(BM) was prepared by cation and anion exchange membrane. Cation exchange membrane was prepared with polyethylene glycol(PEG)-sodium carboxymethyl cellulose(CMC) blends which were modified by Fe³⁺, and anion exchange membrane was prepared by PEG-chitosan(CS) blends which were modified by glutaraldehyde(GA), respectively. mCMC-PEG-CS bipolar membrane was used as a separator in the electrolysis cell to produce thioglycolic acid(TGA). Thioglycolic acid(TGA) was prepared by electro-reduction of dithioglycolic acid(DTDGA) with the mixture of TGA and DTDGA as the raw materials. The influences such as acid concentration, temperature and electrolysis current densities on the electro-generation and the current efficiency of TGA were studied. The experiment results show that TGA was prepared effectively by electroreduction of dithioglycolic acid(DTDGA) with the mixture of TGA(2.79%) and DTDGA in the cathodic room. The current efficiency was up to 74.69% at 35 °C in a cylinder electrolysis cell at 10 mA/cm². To compare with the traditional of metal reduction method, the electro-reduction technology saves the zinc powder and eliminates the pollution to environment.

Keywords mCMC-PEG-CS Bipolar membrane; Thioglycolic acid(TGA); Electro-reduction; Dithioglycolic acid(DTDGA)

(Ed. : W, Z)