

И. Р. КРАМЗАКА, Я. К. ЛЭМБА

Рижский технический университет

Р. Я. КАРКЛИНЬ

Экспериментальный завод биохимических препаратов АН Латвии

И. Я. КАЛВИНЬШ

Институт органического синтеза АН Латвии

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из важнейших вопросов при решении проблемы охраны окружающей среды является разработка эффективных способов разделения смесей на компоненты. Низкие энергозатраты и материалоемкость, простота обслуживания и экономичность отличают мембранные методы от ранее известных методов получения и очистки веществ, а также разделение смесей на компоненты.

Мембранные процессы и основанная на них мембранная технология привлекают внимание не только как наиболее интенсивные, но и достигающие наибольшей экологической целесообразности, поскольку возникает возможность их проведения без применения химических реагентов. Это приводит к отсутствию превращения массы веществ в сточных водах по сравнению с массой извлекаемых веществ.

Одним из главных методов мембранной технологии является электродиализ. Он основан на возникновении разности химического потенциала в системе ионитовые мембраны — раствор при наложении на нее градиента электрического потенциала.

Область применения электродиализа постоянно расширяется. Его используют не только для деминерализации и деионизации соленоватых вод и концентрирования электролитов, а также анионного и катионного замещения. С его помощью могут проводиться реакции, позволяющие из солей получить кислоты и основания, растворять малорастворимые электролиты, а также проводить синтез новых веществ с участием или без участия электродных реакций. Одной из областей

применения электродиализа является получение аминов и аммониевых оснований из их солей и очистка и разделение аминокислот.

Выделение аминов

Амины находят широкое применение в производстве красителей, синтетических волокон, резинохимикатов, фармацевтических препаратов.

Выделение аминов из водных и водоорганических растворов обычно осуществляют ректификацией, экстракцией, кристаллизацией. Одним из способов выделения аминов, полиэтиленполиаминов является щелочное разложение их галлоидных солей. Наибольшее внимание уделяется применению ионитовых мембран для получения этиленаминов и полиэтиленполиаминов из растворов его хлористой соли. Замена щелочного метода разложения хлоргидратов полиэтиленполиаминов для получения полиэтиленполиаминов (ПЭПА) в виде оснований электродиализным методом дает ряд преимуществ:

- 1) сокращения расхода NaOH в 80—100 раз;
- 2) отсутствие в отходах осадка NaCl, загрязненного токсичными аминами, и NaOH;
- 3) отсутствие узла щелочного разложения;
- 4) уменьшение загрязнения окружающей среды [1].

Образуемые аминами основания в водных и водоорганических растворах являются слабодиссоциирующимися соединениями. Вследствие этого процесс выделения аминов из водных растворов электродиализом малоэффективен и требует больших затрат электроэнергии. Авторами [2] предложен способ насыщения водного раствора амина углекислым газом до pH 6—7. Это приводит к образованию бикарбонатной соли амина, константа диссоциации которой на несколько порядков выше константы диссоциации основания амина. Исходный раствор амина пропускают через камеры деионизации многокамерного электродиализатора фильтрпрессового типа с чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами. Концентрированный раствор амина, полученный в камерах концентрирования, направляют в дозатор и нагреванием удаляют из него углекислый газ. Таким способом получен воднодиэтиленгликолевый раствор морфолина, водный раствор 1,3-пропилендиамин и водный раствор циклогексиламина. Выход по току составляет 60—90% при температуре

5—70 °С, степень выделения амина достигает 99,9%. Существуют различные варианты выделения ПЭПА и этиленаминов (ЭА) из водных растворов из хлоргидратов методом электродиализа. ЭА можно получить в двухкамерном электродиализаторе с катионно-обменной мембраной. Раствор хлоргидрата ЭА циркулирует в анодную камеру [3]. Ион этиленамина проходит через катионо-обменную мембрану в катодную камеру, где образуется свободный амин. На аноде в результате разрядки иона хлора образуется хлор. В случае трехкамерного электродиализатора исключается возможный контакт хлора с анодом. Это обеспечивает катионо-обменная мембрана перед анодом [4]. Исследуемый раствор циркулирует в катодную камеру, ограниченную анионообменной мембраной.

В процессе обработки из раствора аминоклоргидрата образуется соляная кислота за счет миграции ионов хлора и ионов водорода в среднюю камеру. Процесс происходит при плотности тока 19 А/дм². Установлено, что с повышением скорости потока исследуемого раствора через катодную камеру, степень извлечения соляной кислоты значительно понижается. Это связано с уменьшением времени пребывания раствора в камере. Выход по току практически не зависит от скорости подачи раствора. В трехкамерном электродиализаторе хотя и исключается возможный контакт хлора с исходным раствором, амин выделяется на катоде и их контакт с исходными продуктами не исключен. Это приводит к загрязнению целевого продукта.

Осуществляя выделение ПЭПА из раствора хлоргидрата в четырехкамерном электродиализаторе типа фильтр—пресса, исключается контакт исходных и конечных продуктов с электродами [5]. В этом случае катодная камера отделена от рабочей части анионообменной, а анодная камера — катионообменной мембранами. В катодной и анодной камерах циркулируют водные растворы едкого натра и серной кислоты, соответственно. В электродиализаторе между катионообменной и анионообменной мембранами, ограничивающими электродные камеры, находится вторая анионитовая мембрана. Водный раствор хлоргидрата ПЭПА вводят в камеру, расположенную между двумя анионообменными мембранами. В камеру, расположенную между анионообменной и катионообменной мембранами, вводят слабый раствор соляной кислоты. В камере между анионообменными мембранами происходит образование аминов-оснований и воды. В результате ионной реакции

ионов хлора и водорода, которые при наложении электрического потенциала мигрируют через мембраны, происходит концентрирование соляной кислоты в камере между анионообменной и катионообменной мембранами. При плотности тока $1,8 \text{ А/дм}^2$, выход по току составляет 85%. Выход целевого продукта — 98,4%. Продолжение процесса электролиза для полного удаления иона хлора ведет к увеличению энергозатрат. В случае многокамерного электролизатора между мембранами, отделяющими электродные камеры, устанавливают секции из анионитовых и биполярных мембран. Они располагаются в следующем порядке — анионитовая и биполярная, обращенная к катоду катионообменной стороной.

Проведены исследования очистки азотсодержащих сточных вод производства ПЭПА методом электролиза по схеме деминерализации [6]. Наиболее эффективно процесс очистки сточных вод происходит при плотности тока 3 А/дм^2 . В камерах концентрирования получают рассол, содержащий 15—20% аминов с аммиаком, который является ценным аминным сырьем. Для наиболее высокой степени очистки сточных вод диализат, полученный после электролиза, пропускают через карбоксильный катионит.

Для интенсификации электролизного процесса и увеличения срока службы ионообменных мембран на аналогичной предыдущей схеме, авторами [7] предложено поддерживать противоток между обрабатываемым раствором хлористоводородных солей аминов и получаемым раствором соляной кислоты. Авторы также предлагают многоступенчатый электролизатор. Градиент концентрации по иону хлора на входе каждой ступени между растворами солей аминов и получаемой соляной кислотой составляет 20—0,1%. На входе в любую ступень содержание ионогенного хлора в растворе соли должно быть выше, чем в кислоте не менее, чем в два раза.

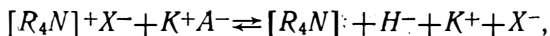
Выделение четвертичных аммониевых оснований

Четвертичные аммониевые основания находят широкое применение в органической химии, аналитической химии и различных отраслях народного хозяйства. Особый интерес эти соединения представляют для полярографии и изучения электрохимических процессов, где необходимо наличие чистых продуктов, не содержащих примесей посторонних катионов в исходных галоидных солях.

Существуют химические способы получения четвертичных аммониевых оснований из их галоидных солей путем воздействия на галогенные соли окисью серебра, едкой щелочи, известковым молоком. Четвертичные аммониевые соединения также можно получить с помощью ионообменных смол. Эти методы технологически сложны, дорогостоящи и часто приводят к загрязнению продуктов различными катионами.

Получение четвертичных аммониевых оснований методом электролиза позволяет получить продукты, не содержащие примеси посторонних катионов. Осуществляя процесс электролиза в трехкамерном электролизаторе, где между диафрагмой и катодом применяют катионообменную мембрану, в катодной камере образуются основания, почти не содержащие исходной галоидной соли. В безэлектродной камере получают смесь основания и исходной соли. Таким образом получают тетраметиламмоний, тетраэтиламмоний и бутилгексамин. При плотности тока 2—2,5 А/дм² и температуре 25—30 °С выход оснований 55—60% [8].

Для получения четвертичной аммониевой соли, отличной от исходной соли, также используется трехкамерный электролизатор, в котором катодная камера отделена от средней анионообменной мембраной, а анодная камера — катионообменной мембраной. В анодную камеру подают водный раствор исходной четвертичной аммониевой соли. В катодную камеру подают водный раствор неорганической соли, содержащей анион, который необходимо ввести в четвертичную соль. В средней камере находится дистиллированная вода. Вследствие селективной избирательности ионообменных мембран, в средней камере образуются новые четвертичные аммониевые соединения с необходимым анионом по схеме:



где X^- — анион исходной тетрасоли; R — органический радикал;

K^+ — катион; A^- — анион.

Перед работой ионообменные мембраны электрохимически переводят в соответствующую ионную форму: катионообменную мембрану — в четвертичноаммониевую форму, а анионообменную мембрану насыщают анионом, который необходимо ввести в целевой продукт [9].

Перед работой ионообменные мембраны электрохимически переводят в соответствующую ионную форму: катионообмен-

ную мембрану — в четвертичноаммониевую форму, а анионообменную мембрану насыщают анионом, который необходимо ввести в целевой продукт [9].

Исследован процесс получения тетраалкиламмониевого основания в трехкамерном электродиализаторе [10, 11]. Исходная соль находится в средней камере, которая отделена от катода катионообменной мембраной, а от анода — анионообменной мембраной. Вследствие селективной избирательности ионообменных мембран тетраалкиламмониевое основание образуется в катодной камере. При плотности тока 10 А/дм^2 , температуре $50\text{—}60^\circ\text{С}$ выход основания тетраметиламмония составляет 90%.

Аналогично получено основание тетраалкиламмония из его сульфатной соли [13]. Электродиализ протекает при плотности тока $5\text{—}100 \text{ А/дм}^2$. При этом в анодной камере образуется серная кислота, а в катодной камере — гидрат окиси тетраалкиламмония.

Исследован процесс получения γ -триметиламмония- β -гидроксипутирата (карнитина) [13]. Водные растворы карнитина (или его амида), неорганических кислот или их солей и побочные продукты органического происхождения подвергают электродиализной очистке в пятикамерном электродиализаторе, где электродные камеры отделены катионообменными мембранами. В качестве электролита используют 5% -й раствор Na_2SO_4 . Между анодом и катодом находятся две камеры концентрирования и между ними камера обессоливания. При наложении напряжения (на каждую камеру $1\text{—}2 \text{ В}$) и плотности тока $0,1\text{—}10 \text{ А/дм}^2$ при температуре $-20\div+80^\circ\text{С}$ выход карнитина составляет 96%.

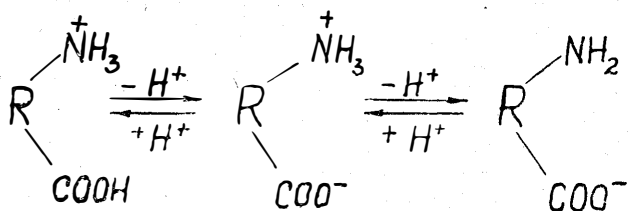
Очистка и выделение аминокислот

Аминокислоты играют большую роль в различных биохимических процессах. Их получают в результате гидролиза белков. Для осуществления гидролиза посредством щелочи получают соль щелочного металла аминокислоты. Гидролизат белков содержит до 20 различных аминокислот. Для преобразования данной щелочной соли аминокислоты в аминокислоту используется метод обработки неорганическими кислотами или метод ионного обмена. Количественное разделение аминокислот — сложнее. Обработка соли щелочного металла аминокислоты неорганической кислотой требует большого коли-

чества неорганической кислоты. При использовании катионообменной смолы также необходимо большое количество кислоты и щелочи. Кроме того необходимо осуществление рабочих операций с использованием групповой системы обработки. Это вызывает затруднения производственного характера.

Аминокислоты представляют собой электролитные вещества двойного характера. Их электрическая характеристика выражается в виде взаимного противоречия из-за содержащегося в молекуле щелочного аминооснования и кислотного карбоксильного основания.

В водном растворе карбоксильный радикал и аминокислоты в зависимости от рН подвергаются диссоциации:



Таким образом в зависимости от рН-водного раствора создаются катионы и анионы. Изменение степени их диссоциации или нейтральная электрическая характеристика в изоэлектрической точке становятся основным принципом отделения аминокислот электродиализным методом [14].

Электродиализ главным образом применяют для очистки аминокислот от примесей минеральных солей и кислот для выделения индивидуальных аминокислот из их смесей. Применения электродиализа с использованием ионообменных мембран для производства аминокислот связано с необходимостью обессоливания нейтральных растворов гидролиза белковых веществ, которые содержат большое количество поваренной соли и другие неорганические соли. Путем урегулирования изоэлектрической точки снижают характеристику выборочности диализа аминокислот относительно аминокислот. Ионы неорганической кислоты, в зависимости от знака электрического потенциала, перемещаются к положительному или отрицательному полюсу. В результате этого в камере происходит понижение концентрации ионов и получается обессо-

ленный раствор аминокислот. В данном случае осуществляется выборочный электродиализ только неорганических электролитов. Условия электродиализа и ионообменные мембраны необходимо выбрать таким образом, чтобы не происходило проникновение аминокислот [14].

В Японии авторами [15] изучен вопрос регенерации щелочи и аминокислоты из щелочной соли аминокислот. Процесс регенерации происходит в трехкамерном электродиализаторе, в котором промежуточная камера отделена от катодной камеры слабокислотной катионообменной мембраной. В катодную и анодную камеры подают водные растворы едкой щелочи и серной кислоты. Из промежуточной камеры в результате электродиализа регенерируется аминокислота, а из катодной камеры — едкая щелочь. В качестве подаваемой в промежуточную камеру щелочной соли аминокислоты возможно использовать натриевую или калиевую соли нейтральных аминокислот типа глицина, аланина, серина, цистеина, аминокислоты масляной кислоты, треонина, валина, метионина, лейцина, изолейцина, а также натриевых или калиевых солей основных аминокислот типа лизина, алгинина, олницина и кислотных аминокислот типа аспарагиновой и глутаминовой кислот. При плотности тока 15 А/дм^2 и температуре 60°С из аланинкислотного натрия получают 95% аланина.

Несколько иной способ очистки аминокислот от неорганических солей электродиализом предлагают авторы [16] из Японии. В электродиализаторе между анионо- и катионообменными мембранами помещают мембрану, проницаемую для ионов водорода. В электродиализаторе, состоящем из 20 камер, где в электродных камерах циркулирует водный раствор поваренной соли, при плотности тока $0,25 \text{ А/дм}^2$ и напряжении выше 10 В, получена глутаминовая кислота с выходом 82%.

Электродиализная очистка водных растворов аминокислот неорганических примесей рассмотрена также советскими авторами. Изучена зависимость степени очистки водных растворов глицина анилина от напряжения и плотности тока, вязкости и начальной концентрации неорганических солей и аминокислот [16].

Интенсификация электромассопереноса в многокамерном электродиализаторе и проведение процесса обессоливания в режиме запредельного тока позволяет с достаточным выхо-

дом по веществу и при малых энергозатратах на очистку получать с высокой чистотой такие аминокислоты, как *L*-лейцин, *D,L*-валин и *L*, α -аланин [17]. Очистка и разделение аминокислот в многокамерных электродиализаторах рассмотрены рядом авторов также в работах [19—21]. Комбинированная очистка и разделение смеси аминокислот с минеральными примесями разработаны авторами из Воронежа [18]. На первой стадии осуществляют сорбцию красящих веществ из производственных ферментативных растворов макропористым анионообменником АВ-17П. Для уменьшения сорбции аминокислоты в анионообменнике используют подкисленные растворы, в которых аминокислоты находятся в катионной форме. Сорбция окрашенных веществ осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий с матрицей, а также образованием водородных связей между сорбентом и сорбатом.

На второй стадии для очистки смеси аминокислот от минеральных примесей обесцвеченных растворов применяется электродиализ с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами.

На третьей ступени также применяется электродиализ с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами для разделения аминокислот с различными изоэлектрическими точками — глутаминовой кислоты (2,77), валина (5,96) и лизина (9,74). В нейтральной среде глутаминовая кислота превращается в анионную форму и при наложении градиента электрического потенциала мигрирует через анионообменную мембрану, лизин — через катионообменную мембрану, а валин остается в исходной секции.

Такие же исследования по разделению глутаминовой кислоты, валина и лизина осуществлены в семисекционном электродиализаторе с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами. В процессе электродиализа обнаружен барьерный эффект — снижение массопереноса аминокислот при плотностях тока выше 2,5 А/дм². Это объясняется перезарядкой ионов аминокислот в поляризационных пленках, примыкающих к мембранам. Это позволяет очищать аминокислоты от неорганических примесей [22, 23].

Смесь аминокислоты, полученной воздействием хлорэтиленамина с Na_2SO_3 эффективно разделяется в электродиализаторе, снабженном системой анионо- и катионообменных мембран. При малых межмембранных расстояниях,

при температуре 50°C и плотности тока $4,5 \text{ A/дм}^2$, получают аминокислоту с выходом $99,95\%$ [24].

Разделяя водный раствор, содержащий аминокислоту и его производные в ионной форме методом электродиализа, получают два раствора. Один из растворов является продуктом высокой степени чистоты и с высоким процентом выхода. В процессе электродиализа, регулируя скорость исходного раствора, концентрацию раствора и плотность тока, создают поляризацию вблизи мембран. Это — высокая локальная концентрация протонов у поверхности анионообменной мембраны и ионов гидроокиси — катионообменной мембраны [25].

Подробно исследована проницаемость аминокислот через катионообменные мембраны. Обнаружено, что проницаемость сильно зависит от рН раствора. Испытана как кислая H^+ -мембрана, так и щелочная Na^+ -мембрана. Для H^+ -мембраны преимущественна проницаемость аминокислот с низкими значениями изоэлектрической точки, при которых рН раствора определяется содержанием катионных форм. Для Na^+ -мембраны преобладает проницаемость аминокислот с высокими значениями изоэлектрической точки, при которых рН раствора определяется анионными формами [26].

Исследованы зависимости выхода конечного продукта и чисел переноса ионов хлора от температуры проведения процесса, концентрации исходного раствора и плотности тока при выделении лейцина из технологического осадка. Оптимальные условия такого выделения — при $50\text{—}55^{\circ}\text{C}$ и плотности тока $2,5 \text{ A/дм}^2$. Варьируя расположение мембран и условия процесса электродиализа, можно получить чистые бетаины и глутаминовую кислоту с выходом $90\text{—}98\%$ и $85\text{—}95\%$, соответственно [27].

При деминерализации глицина от примесей хлористого аммония методом электродиализа наблюдается электроосмотический перенос и значительная часть очищенного раствора переносится в рассольные камеры. Электроосмотический перенос при деминерализации аминокислот уменьшается с увеличением концентрации внешнего раствора и с уменьшением содержания воды в мембране. Перенос растворителя через анионообменную мембрану достигает в среднем 10% , через катионообменную мембрану — 40% по отношению к исходному объему деминерализуемого раствора. Вместе с переносом растворителя наблюдается перенос аминокислоты через ионообменные мембраны. Электроосмотический поток явля-

ется одной из причин переноса аминокислот из деминерализуемой камеры в рассольные при значении рН раствора, равного значению изоэлектрической точки аминокислот [28].

ВЫВОДЫ

1. Используя электродиализ вместо химических методов при очистке и разделении азотсодержащих органических соединений, сокращается расход реагентов, уменьшается загрязнение окружающей среды.

2. Используя электродиализный процесс с ионообменными мембранами, можно с высокой селективностью осуществлять разделение веществ, обладающих амфотерными свойствами.

3. Используя в электродиализном процессе ионоселективные мембраны вместо пористых инертных диафрагм, получают конечные азотсодержащие органические соединения с более высокими выходами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Выделение этиленополиаминовых оснований методов электродиализа / А. Т. Четверикова, В. А. Вакуленко, В. М. Изотов, Н. В. Алпатова, К. М. Салдадзе // Журн. прикл. химии. — 1989. — № 2. — С. 348—352.
2. А. с. 761453 СССР, МКИ С07С 87/00. Способ выделения аминов.
3. А. с. 176303, СССР, кл. С07С 87/16. Способ получения этиленамина.
4. Электродиализная обработка раствора аминоклоргидрата в аппарате с проточной катодной камерой Н. А. Быковский, Л. Г. Власова, В. М. Федорова, В. В. Чернышев / Уфим. нефт. ин-т. — Уфа, 1984. — 7 с. — Деп. в ОНИИТЭим, Черкассы 12.07.84, № 650 хп.
5. А. с. 666680, СССР МКИ В01D13/02, С07, С 87/20. Способ выделения полиэтиленополиаминов.
6. Электродиализное концентрирование и очистка азотсодержащих сточных вод / А. Т. Четверикова, В. А. Вакуленко, Н. В. Алпатова, К. М. Салдадзе // Мембранно-сорбционные процессы разделения веществ и их применение в народном хозяйстве: Тез. докл. 4 Всесоюз. конф., 19—21 окт. 1988 г. — Черкассы, 1988. — С. 118—119.
7. А. с. 819089 СССР, МПК С07С 87/20. Способ выделения этиленовых ди- или полиаминов или алифатических аминокспиртов.
8. А. с. 138227 СССР, МПК С07С 87/00. Способ получения четвертичных аммониевых оснований.
9. А. с. 165744 СССР, МПК С07С 87/00. Способ получения четвертичных аммониевых соединений.
10. А. с. 286964, МПК В01 13/02. Способ получения оснований тетраалкиламмония путем электродиализа.
11. Электрохимический метод получения концентрированных растворов гидрата окиси тетрааммония / Н. С. Литовская, В. В. Крохв, А. И. Вольфсон и др. // Журн. прикл. химии. — 1962. — Т. 35. — С. 2101—2102.

12. Пат. 3402115 США, Кл. 204—180. Preparation of quaternary ammonium hydroxides by electro dialysis.

13. Пат. 0163222 EP, МКИ C07C 101/30. Verfahren zur Gewinnung uräbriger Carnitin-bzw. Carnitinamid-Lösungen.

14. Применение ионообменных мембран в производстве аминокислот / Отагири Хидэо // Сёкухин Когё, Food. — Ind. — 1983. — Т. 26, № 18. — С. 20—25.

15. Заявка 57-13183 Япония, МКИ C25B 1/16, X25B 3/00. Регенерация аминокислоты и щелочи из щелочной соли аминокислоты / Харада Хироюки, Миядзи Хироси, Манабэ Акиёси, Симата Сигэру. — № 55-85920; Заявл. 26.06.80, опубл. 23.01.82.

16. Заявка 57-6461 Япония, МКИ C07C 29/00. Способ изготовления органических кислот / Токуяма Содо К. К. — № 55-140594; Заявл. 09.10.80; опубл. 19.04.1982.

17. Исследование процесса глубокой очистки аминокислот от минеральных примесей электродиализом с ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, Н. П. Гнусик, Л. Ф. Ельникова, В. М. Бледных // Журн. прикл. химии. — 1986. — Т. 59, № 1. — С. 140—145.

18. Шапошник В. А., Селеменев В. Ф., Орос Г. Ю. Мембранно-сорбционный метод очистки и разделения аминокислот // Мембранно-сорбционные процессы разделения веществ и их применение в народном хозяйстве: Тез. докл. 4 Всесоюз. конф., Батуми, 19—21 окт. 1988 г. — Черкассы, 1988. — С. 18—19.

19. Пат. 3051640, Кл. 204—180. Amino acid separation process.

20. Пат. 3330749 США, Кл. 204—180. Process for treating amino acid solution.

21. Пат. 3459650 США, Кл. 204—180. Process for the purification of amino acids.

22. Шапошник В. А., Селеменев В. Ф., Поянская-Хальдт М. Н. Разделение и концентрирование аминокислот электродиализом с ионитовыми мембранами // Аминокислоты для сельского хозяйства, пищевой промышленности, медицины и научных исследований: Тез. докл. 4 Всесоюз. конф., Ереван, 22—24 июня 1988 г. — М., 1988. — С. 134—135.

23. Барьерный эффект при электромиграции пролина и валлина через ионообменные мембраны при электродиализе / В. А. Шапошник, В. Ф. Селеменев, Н. П. Терентьева, Г. Ю. Орос // Журн. прикл. химии. — 1988. — Т. 61, № 5. — С. 1185—1187.

24. Заявка 61-44188 Япония, МКИ C25 B3/00, B01D 13/02. Способ получения аминоктансульфокислоты / Арам Кэнъити, Ивасаки Кодзо, Такахага Масару, Накамура Хидэо. — № 59—164893; Заявлено 08.08.84, опубл. 03.03.86.

25. Пат. 4238306 США, МКИ³ B01D 13/02. Electrodialysis process for the separation of non-essential amino acids from derivatives thereof.

26. Sikdar S. K. Permeation characteristic of amino acids through a perfluorosulfonated polymeric membrane // Ind. a. Eng. Chem. Res. — 1987. — Vol. 26. N 1. — P. 170—174.

27. Выделение аминокислот из солевых форм электродиализом с ионитовыми мембранами / Т. И. Стучалина, А. М. Богер, В. В. Котов и др. // Аминокислоты для сельского хозяйства, пищевой промышленности, меди-

цины и научных исследований: Тез. докл. 4 Всесоюз. конф., Ереван, 22—24 июня 1988 г. — М., 1988. — С. 133—134.

28. Рязанов А. М., Доманова Е. Г., Добрынина Л. А. Электроосматический перенос при деминерализации аминокислот электродиализатором // Журн. прикл. химии. — 1976. — Т. 49, № 8. — С. 1791—1795.