

双极膜电渗析清洁制备L-苹果酸过程工艺优化

陈青柏¹, 王昊雪², 王建友^{2*}, 徐勇², 韩婷²

- (1. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387;
2. 南开大学 环境科学与工程学院, 天津市跨介质复合污染环境治理技术重点实验室, 天津 300350)

摘要: 生产L-苹果酸的传统工艺多用钙盐法, 需向发酵液投加大量无机酸, 酸化过程产生大量废盐, 导致额外的环境处置成本. 本文提出两隔室型双极膜电渗析(BMED)法制备L-苹果酸的新型工艺, 以转化率、电流效率及能耗等为评价指标, 研究了电流密度、初始盐浓度、膜面流速等工艺参数对产酸性能的影响规律, 优化了操作条件并进行了经济性分析. 结果表明, 对于模拟L-苹果酸二钠发酵液, 控制电流密度为40 mA/cm²、初始L-苹果酸浓度为0.2 mol/L、膜面流速为1.44 cm/s时, L-苹果酸的转化率可达94.99%, 能耗为6.77 kWh/kg L-苹果酸. 经济性分析显示其生产费用为11.34 ¥/kg L-苹果酸. 研究可为L-苹果酸清洁制备工艺的开发、推进BMED在有机酸生产的应用提供有益参考.

关键词: L-苹果酸; 双极膜电渗析; 清洁生产

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0115-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.013

作为有机弱酸的典型代表, L-苹果酸可在其脱氢酶的作用下被氧化为草酰乙酸, 进而参与人体的三羧酸循环、被机体吸收利用, 因而已广泛用于食品日化、医药化工等行业^[1-2]. 在我国, L-苹果酸已经成为继柠檬酸、乳酸之后用量排第三位的食品酸味剂, 需求量持续增加^[3]. 2022年, 我国L-苹果酸需求量达19 121 t, 前景十分广阔. 在L-苹果酸的传统生产工艺中, 首先经发酵将富马酸盐转化为L-苹果酸盐, 再采用钙盐沉淀, 其后经酸化、离子交换等后续工序才可完成L-苹果酸的提取^[4]. 此工艺不仅消耗大量的酸碱, 还会产生大体量的含盐有机废水. 因此, 开发高效、清洁的L-苹果酸生产新工艺具有重要意义^[5].

近年来, 电驱动膜技术已在工业酸碱盐的清洁生产中占据重要地位. 双极膜电渗析(Bipolar membrane electrodialysis, BMED)是以常规电渗析(Electrodialysis, ED)为基础, 结合双极膜(Bipolar membrane, BPM)固有的低电势水解离功能, 通过与阴离子交换膜(Anion exchange membrane, AEM)和阳离子交换膜(Cation exchange membrane, CEM)交替排列设置, 形成的集水解离反应-盐离子电迁移于一体的酸碱清洁制备过程. 其基本原理为, 在直流电场作用下, BPM的中间层将H₂O解离成H⁺和OH⁻, 分别与迁移至酸室和碱室的阴离子和阳离子结合, 完成酸和碱的转化, 具有高效、节能、环保等显著优势^[6-10]. 在已报道的有机酸

收稿日期: 2023-12-29; 修改稿收到日期: 2024-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(52200102, 52373100); 天津市自然科学基金项目(21JCZDJC00270); 国家重点研发计划项目(2017YFC0404003); 南开大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(63221312)

第一作者简介: 陈青柏(1988-), 男, 河北秦皇岛人, 助理研究员, 研究方向为分离膜与膜过程. * 通讯作者, E-mail: wangjy72@nankai.edu.cn

引用本文: 陈青柏, 王昊雪, 王建友, 等. 双极膜电渗析清洁制备L-苹果酸过程工艺优化[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 115-122.

Citation: Chen Q B, Wang H X, Wang J Y, et al. Process optimization of clean preparation of L-malic acid by bipolar membrane electrodialysis[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 115-122.

生产中, BMED 技术可在不产生废液的情况下, 将有机酸盐高效转化为有机酸和碱, 不仅有机酸产品纯度高, 其副产碱液还可回用上游发酵工艺作为发酵液 pH 值调节剂^[11]. BMED 的这些技术特点和优势, 有望为 *L*-苹果酸的清洁制备提供新的技术路径.

笔者尝试以 *L*-苹果酸二钠盐为原料液, 通过构建两隔室 BMED 膜反应器, 以产品浓度及转化率、电流效率、运行能耗等为评价指标, 研究电流密度、初始盐浓度、膜面流速等因素对 BMED 过程性能的影响规律, 继而优化操作条件以获得较优 *L*-苹果酸转化率, 并进行成本核算与经济可行性分析.

1 实验部分

1.1 膜堆配置与主要实验材料

实验所用离子交换膜为均相阳离子交换膜和双极膜, 均购自日本 Astom 公司, 其提供的相关离子膜具体性能参数如表 1 所示. 实验所用仪器包括直流电源, 安耐斯 JP115020D 型; 电导率仪, 雷磁 DDS-307A 型; pH 计, 梅特勒 FE-28 型; 隔膜增压泵, EC-204-400A 型. 实验所用试剂主要有 *L*-苹果酸二钠(怀来长城生物化学工程有限公司), 氢氧化钠(天津福晨化学试剂厂), 无水硫酸钠(天津渤化化学

试剂有限公司), 氢氧化钠标准溶液(泉州以达科技有限公司), 酚酞(天津市科密欧化学试剂有限公司), 去离子水(实验室 RO/EDI 设备自行生产).

表 1 离子膜性能参数

Table 1 Performance of ion exchange membrane		
项目	阳离子交换膜	双极膜
种类	强酸型(Na)	—
电阻/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.8	—
破裂强度/MPa	≥ 0.35	≥ 0.7
厚度/mm	0.16	0.28
水分解电压/V	—	1.0
水的分解效率	—	≥ 0.98

1.2 BMED 装置

所构建的 BP-C 两隔室型 BMED 装置及其工作原理如图 1 所示. 膜堆外形尺寸 150 mm \times 300 mm, 有效面积 234 cm²; 隔板为聚丙烯材质, 厚度 1 mm, 电极板材质为钛涂钉. 膜堆内部由两张阳膜、一张双极膜按次序排列, 由阳极至阴极依次构成阳极室、碱室、盐室(也即酸室)和阴极室. 实验过程中, 盐室中添加 2 L 浓度为 0.1~0.3 mol/L 的 *L*-苹果酸二钠溶液, 碱室中添加 2 L 浓度为 0.03 mol/L 的氢氧化钠溶液, 电极室添加 2 L 质量浓度为 0.3 mol/L 的硫酸钠溶液. 各隔室流量采用流量计设置为 50~150 mL/min.

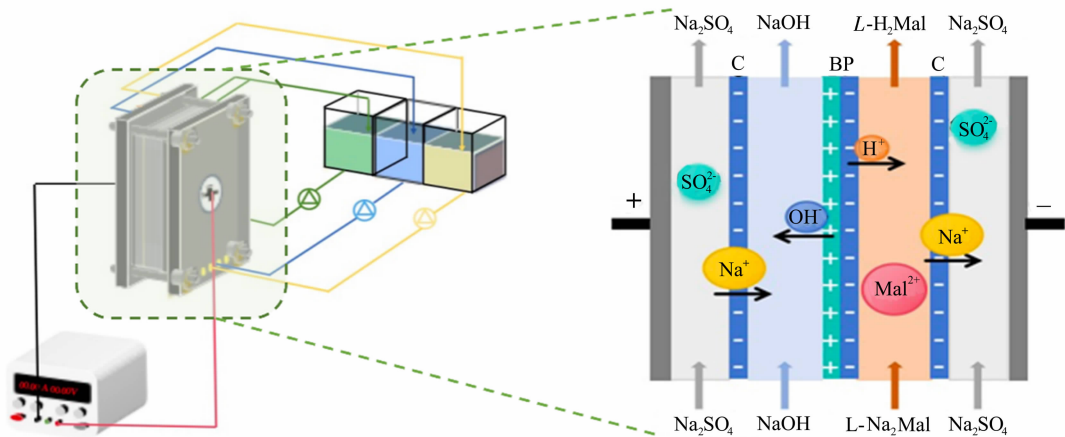


图 1 双极膜电渗析制备 *L*-苹果酸的工艺流程及工作原理图

Fig. 1 The process diagram and schematic diagram of *L*-malic acid preparation by bipolar membrane electrodialysis

1.3 实验步骤

BMED 膜堆, 采用恒电流的间歇操作模式, 分别研究了电流密度(30、40、50 mA/cm²)、初始盐浓度(0.1、0.2、0.3 mol/L)、膜面流速(0.72、1.44、2.16 cm/s)等因素对 BMED 制备 *L*-苹果酸过程性能的影响. 实验开始时, 首先打开隔膜增压泵, 调节

既定流量, 使各股料液进行循环, 运行 20 min 以排尽装置内的空气. 再打开直流电源, 调节至相应的电流值. 在直流电场力的作用下, 双极膜中间层发生水解离并在盐室生成 H⁺ 进行持续累积形成 *L*-苹果酸, 另侧解离出的 OH⁻ 则迁移至碱室, 盐室和阳极室内的 Na⁺ 相应地迁移至阴极室和碱室, 在碱室中

生成 NaOH。由此, BMED 系统则在不引入外加组分的情况下将 L-苹果酸二钠直接转化为 L-苹果酸。

1.4 样品检测及计算方法

盐室及碱室的电导率和 pH 值分别由电导率仪和 pH 计进行在线测定。实验开始前 20 min 内, 每 10 min 记录一次电压示数、盐室及碱室的电导率和 pH 值、盐室及碱室的体积变化, 并取样分析; 实验开始 20 min 后, 每 20 min 记录一次在线数据并取样分析。L-苹果酸的浓度以酚酞为指示剂, 用氢氧化钠标准溶液进行滴定分析。

以 L-苹果酸转化率($\alpha, \%$)、电流效率($\eta, \%$)、能耗($E, \text{kWh/kg}$)为性能评价指标, 计算方法如式(1)~(3)所示。

$$\alpha = \frac{C_t \times V_t}{C_0 \times V_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: C_t 为 t 时刻 L-苹果酸的浓度, mol/L; V_t 为 t 时刻 L-苹果酸的体积, L; C_0 为初始 L-苹果酸二钠的浓度, mol/L; V_0 为初始时刻盐室的体积, L。

$$\eta = \frac{C_t \times V_t \times F}{n \times I \times t} \tag{2}$$

式中: F 为法拉第常数, 96 500 C/mol; n 为重复单元数, 在本实验中 $n=1$; I 为膜堆电流, A。

$$E = \int_0^t \frac{U \times I \times dt}{C_t \times V_t \times M} \tag{3}$$

式中: U 为膜堆电压, V; I 为膜堆电流, A; C_t 为 t 时刻 L-苹果酸的浓度, mol/L; V_t 为 t 时刻 L-苹果酸的体积, L; M 为 L-苹果酸的摩尔质量, 为 134.09 g/mol。

2 结果与讨论

2.1 电流密度对 BMED 过程性能的影响

电流密度是影响 BMED 过程性能的重要因素之一, 其提升不仅会增加盐室离子的迁移速率, 且会强化双极膜的水解离速率、加快 H^+ 和 OH^- 的产生。如图 2 所示, 实验考察了向 BMED 施加 30、40 和 50 mA/cm^2 的恒电流情况下, 电流密度对浓度为 0.2 mol/L 的 L-苹果酸二钠溶液转化性能影响规律。由图 2(a)可知, 恒电流条件下的膜堆电压在短时骤降后略有升高并再轻微降低。在实验初始阶段, 双极膜中间催化层中水分子解离出的 H^+ 、 OH^- 在电场驱动下迁出, 层中的离子耗尽形成较大的电位

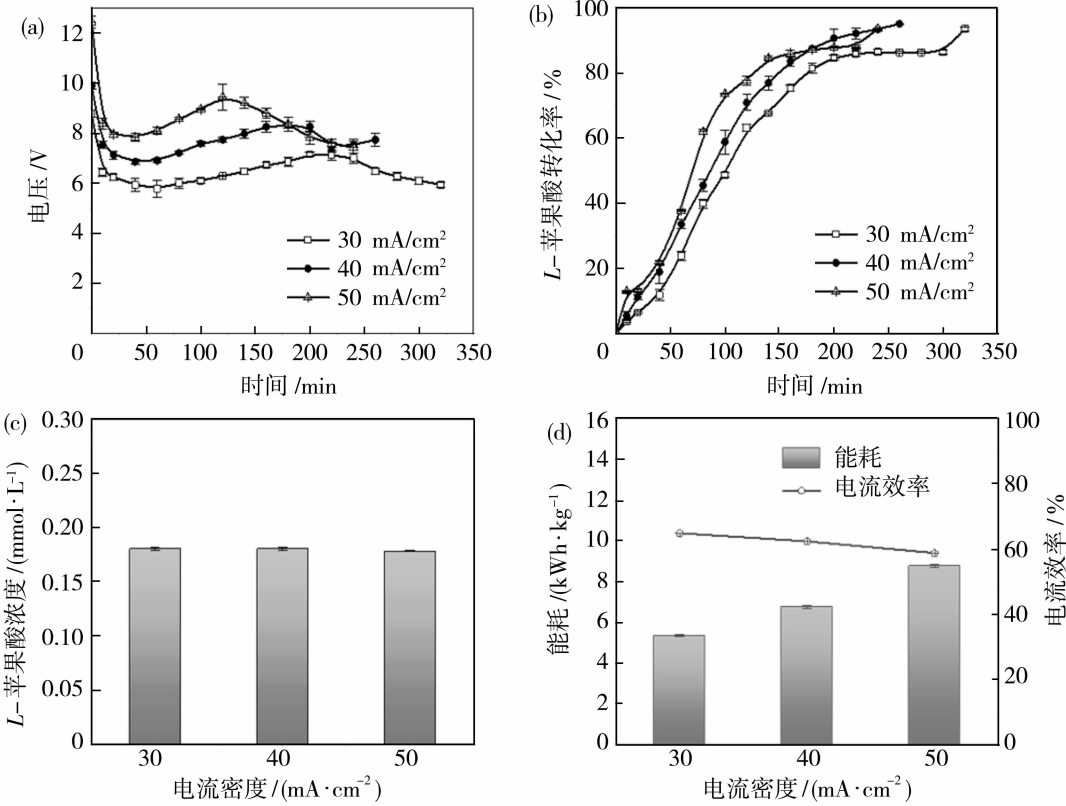


图 2 电流密度对 BMED 性能影响: (a) 电压, (b) L-苹果酸转化率, (c) L-苹果酸浓度, (d) 电流效率和能耗
Fig. 2 Effect of the current density of BMED performances: (a) voltage, (b) conversion ratio of L-malic acid, (c) the concentration of L-malic acid, (d) current efficiency and energy consumption

梯度,膜外补充至双极膜中间层的水分子持续发生水解离,产生大量 H^+ 和 OH^- ,初始浓度较低的碱室溶液中离子强度迅速增加,使得膜堆电阻减小,所需电压迅速降低^[12]. 随着反应持续进行,酸室中的 L -苹果酸根离子不断与迁入的 H^+ 结合,生成的 L -苹果酸含量逐渐累积. 由于 L -苹果酸是弱酸,其电导率远低于 L -苹果酸钠,这导致一段时间后膜堆电阻电压略有升高. 反应后期, L -苹果酸二钠基本转化为 NaOH 和 L -苹果酸,酸碱室的离子组成基本恒定,但膜堆内一部分电流则由 H^+ 的迁移所承载,迁移阻力相对较小,因而电压略有下降. 提高电流密度可增加离子迁移的驱动力,但其值过高,则会降低 L -苹果酸的转化率.

如图 2(b)所示,电流密度由 30 mA/cm^2 升高至 40 mA/cm^2 时, L -苹果酸的转化率可由 93.53% 提升至 94.99% ;若电流密度进一步提升至 50 mA/cm^2 , L -苹果酸转化率则降低. 主要原因是升高电流密度使得双极膜水解离速率升高,离子迁移速率也随之加快,当其升高到一定程度时,间歇模式下盐室内有限的 L -苹果酸根离子会在运行后期造成 H^+

由盐室向电极室乃至碱室泄漏的现象加剧,使得电能的无用消耗、能耗增加^[13]. 图 2(c)、2(d)进一步证实,电流密度提升至 50 mA/cm^2 , L -苹果酸浓度由 0.18 mol/L 降低至 0.178 mol/L ,电流效率由 62.35% 降低至 59.76% ,能耗则由 6.77 kWh/kg 增加到 8.77 kWh/kg ,且此时 L -苹果酸转化率下降了 1.14% . 此外,电流密度的增加还可导致系统温度的升高,并以热输出形式造成电能的无用消耗. 因此,电流密度设置为 40 mA/cm^2 较为适宜.

2.2 初始盐浓度对 BMED 过程性能的影响

除电流密度外,进料液的初始盐浓度也是影响 BMED 过程性能的重要因素. 本研究旨在将发酵液进行简单过滤等处理后直接进入 BMED 膜堆装置,因此以 L -苹果酸发酵液的实际浓度范围作为依据,将进料浓度设置在 10^{-1} mol/L 的量级范围,选择的优化值是其产出发酵液浓度的可调范围($0.1\sim0.3\text{ mol/L}$). 在特定电流密度下,隔室内初始离子浓度越高,膜堆电阻越小,所需电压越低. 实验在系统优化电流密度(40 mA/cm^2)下进一步考察了 L -苹果酸二钠初始浓度的影响,见图 3. 如图 3(a)所示,增

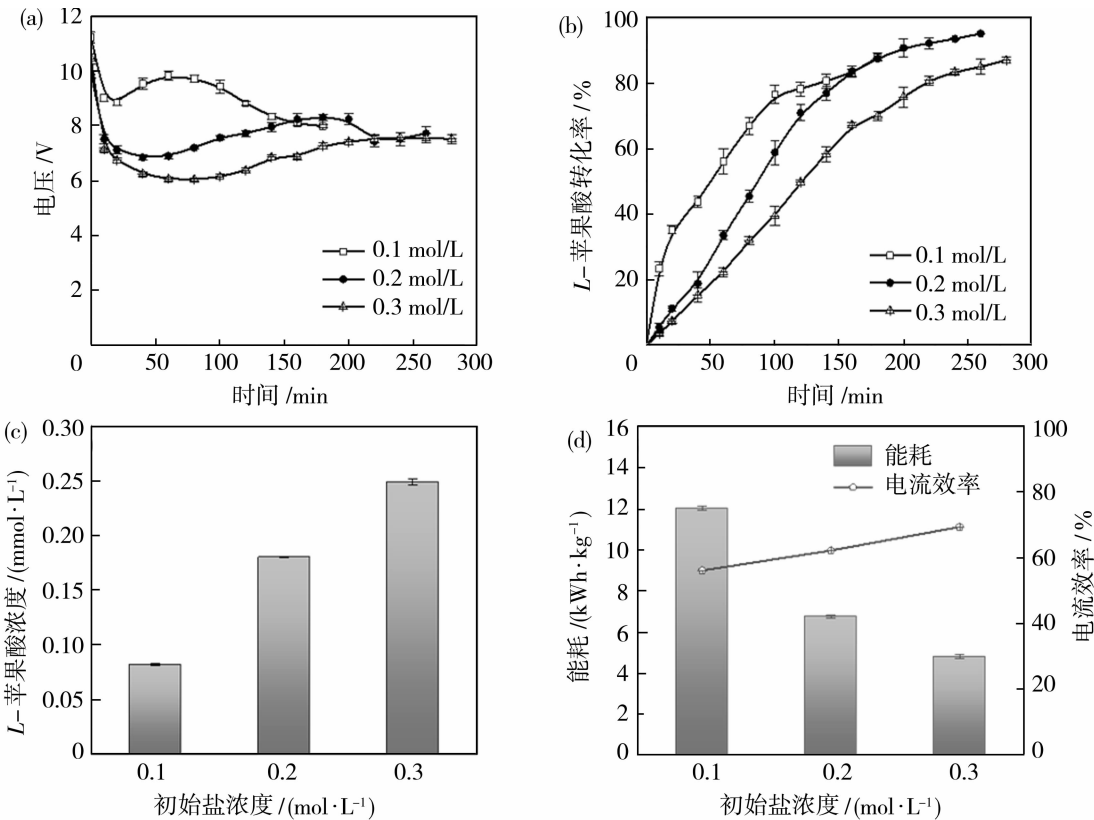


图 3 初始盐浓度对 BMED 性能影响: (a)电压, (b) L -苹果酸转化率, (c) L -苹果酸浓度, (d)电流效率和能耗
Fig. 3 Effect of the initial feed concentration of BMED performances: (a) voltage, (b) conversion ratio of L -malic acid, (c) the concentration of L -malic acid, (d) current efficiency and energy consumption

大初始盐浓度,膜堆电压显著降低.一方面,溶液电阻得到了降低;另一方面,较多的 L-苹果酸根离子使得 H^+ 的漏迁现象得到有效抑制^[14].如图 3(b)、3(c)所示,在达到近似 L-苹果酸浓度的前提下,初始盐浓度由 0.1 mol/L 增加到 0.2 mol/L 时,L-苹果酸转化率可由 87.79%提升到 94.99%,但初始浓度过高(0.3 mol/L)时系统的转化率反而降低至 86.83%.由于转化率的计算方法以初始 L-苹果酸二钠浓度为参照,因而对于既定规模的 BMED 装置,转化率随原料液初始浓度的增加而降低^[15].另外,初始盐浓度越高意味着盐室与极室之间的浓度差越大,酸扩散程度也会随之加剧,进一步导致了 L-苹果酸转化率的降低.此外,随着初始盐浓度升高,除电流效率得到一定改善外,能耗亦得到大幅降低[图 3(d)].特别在初始盐浓度由 0.1 mol/L 适度增加到 0.2 mol/L 时效果最佳,能耗可降低约 50%.综上,L-苹果酸二钠的初始浓度设置为 0.2 mol/L 较为适宜.

2.3 膜面流速对 BMED 过程性能的影响

电驱动膜过程中,离子交换膜与主体溶液间形

成的浓度边界层是离子电迁移需克服的扩散阻力,且与电流密度呈正相关.通过增加循环流量来提高膜面流速,进而强化浓度边界层流体的湍流程度,可有效减薄边界层厚度、降低扩散阻力^[16-17].因此需要分析膜面流速对 BMED 制备 L-苹果酸性能的影响,以获得适宜的流速范围,为循环流量的选取提供依据.不同膜面流速条件下 BMED 制备 L-苹果酸性能如图 4 所示.图 4(a)描述了在恒定电流密度(40 mA/cm²)和初始盐浓度(0.2 mol/L)下,膜面流速对膜堆电压的影响.可以看出,不同膜面流速下,电压-时间曲线趋势大致相同,膜面流速对膜堆电压未有显著影响.如图 4(b)、4(c)所示,在转化后期,膜面流速由 0.72 cm/s 提升至 1.44 cm/s,可使 L-苹果酸转化率得到明显提升,且 L-苹果酸浓度基本处于同一水平,说明适度提升膜面流速可有效促进传质^[18].从图 4(d)可知,能耗在膜面流速 1.44 cm/s 时达到最低.主要原因是,增加膜面流速虽可提升溶液在腔室内的湍动程度、减薄浓度边界层厚度,进而促进 H^+ 和 Na^+ 在产品室中的迁移转化;但

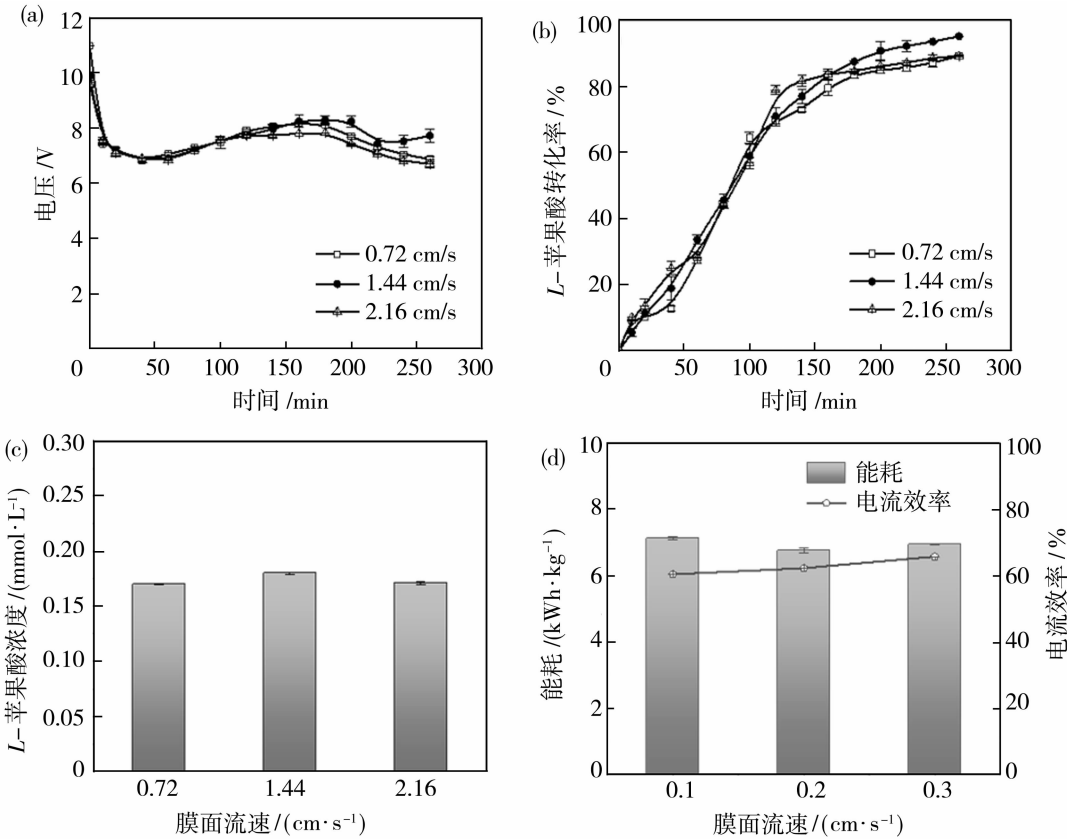


图 4 膜面流速对 BMED 性能影响:(a)电压,(b)L-苹果酸转化率,(c)L-苹果酸浓度,(d) 电流效率和能耗
Fig. 4 Effect of the flow of BMED performances: (a) voltage, (b) conversion ratio of L-malic acid, (c) the concentration of L-malic acid, (d) current efficiency and energy consumption

过度增加膜面流速会显著增加 H^+ 的泄漏迁移,这主要由于在实验后期产品室中 Na^+ 迁移殆尽,水解离产生的 H^+ 在产品室占比较高,加之 H^+ 在水溶液中独特的迁移机制,其相较于 Na^+ 存在明显的竞争优势,为保持溶液电中性, H^+ 最终迁移至碱室与 OH^- 中和,促使双极膜水解离出的 H^+ 数量与 Na^+ 迁移量不匹配,从而加剧 H^+ 的漏迁现象,造成电能的无用消耗^[19]. 综上考虑,本实验 BMED 系统选择 1.44 cm/s 为适宜的膜面流速.

2.4 经济性分析

基于上述实验结果,获得了优化工艺参数为:电流密度 40 mA/cm²,初始原料浓度 0.2 mol/L,膜面流速 1.44 cm/s. 并在优化条件下对两隔室型 BMED 清洁制备 *L*-苹果酸工艺进行了经济性分析^[20],结果如表 2 所示.

表 2 BMED 生产 *L*-苹果酸的经济性分析
Table 2 Economic analysis of *L*-malic acid production by BMED

参数	评估值
单元数	1
电流密度/(mA · cm ⁻²)	40
进料浓度/(mol · L ⁻¹)	0.2
产品浓度/(mol · L ⁻¹)	0.18
能耗/(kWh · kg ⁻¹)	6.77
年生产量/(kg · a ⁻¹)	76.1
产品价格/(¥ · kg ⁻¹)	26.8
Na ₂ SO ₄ 成本/(¥ · a ⁻¹)	84
工业用水价格/(¥ · t ⁻¹)	5
工业电力价格/(¥ · kWh ⁻¹)	0.63
双极膜价格/(¥ · m ⁻²)	6 000
阳离子交换膜价格/(¥ · m ⁻²)	1 000
离子膜使用寿命和外围设备摊销/a	5
膜费用/¥	360
装置费用/¥	540
外围设备费用/¥	810
总投资费用/¥	1 350
分期偿还/(¥ · a ⁻¹)	270
维护费用/(¥ · a ⁻¹)	135
总固定成本/(¥ · a ⁻¹)	405
总固定成本/[¥ · (kg <i>L</i> -malic acid) ⁻¹]	5.32
耗水量/(t · a ⁻¹)	10.01
工业用水成本/(¥ · a ⁻¹)	50.05
能源成本/(¥ · a ⁻¹)	324.15
总成本/(¥ · a ⁻¹)	863.2
单位生产成本/[¥ · (kg <i>L</i> -malic acid) ⁻¹]	11.34
总产值/(¥ · a ⁻¹)	2 036.8
总利润/(¥ · a ⁻¹)	1 173.6
单位利润/[¥ · (kg <i>L</i> -malic acid) ⁻¹]	15.42

实验采用间歇操作,考虑到停机、更换料液和膜清洗等实际运行中不可避免的过程,设定年工作时间为 300 d. 结合我国工业实际情况,将电费和水费分别设定为 0.63 ¥/kWh 和 5 ¥/t. 装置费用为 540 ¥,外围设备费用为装置费用的 1.5 倍,即 810 ¥. 在充分考虑膜寿命、设备维护和资金情况后,将离子膜使用寿命和外围设备摊销时间设定为 5 年. 年维护费用为总投资费用的 1/10. 结果显示,在优化运行条件下,本实验装置的年产量为 76.1 kg,总成本为 859.37 ¥/a,生产成本为 11.28 ¥/kg *L*-苹果酸,最终可获得利润为 15.42 ¥/kg *L*-苹果酸. 因此,采用 BMED 制备 *L*-苹果酸具备较好的经济可行性. 当然,由 BP-C 两隔室生产的 *L*-苹果酸产品中存在少许 *L*-苹果酸二钠盐,可通过后续膜堆构型比较研究构建适宜系统,有望进一步提高产品的纯度.

3 结论

构建了以双极膜法转化制备 *L*-苹果酸原理为基础的 两隔室型 BMED 系统,在间歇操作模式下研究了电流密度、初始盐浓度及膜面流速等参数对 *L*-苹果酸制备性能的影响,并在优化条件下进行了初步经济性分析. 结果表明,在电流密度为 40 mA/cm²、初始盐浓度为 0.2 mol/L、膜面流速为 1.44 cm/s 的条件下,*L*-苹果酸转化率可达 94.99%,此时 *L*-苹果酸浓度为 0.18 mol/L,电流效率为 62.35%,能耗为 6.77 kWh/kg. 经济性分析表明,单位产品的生产成本及利润分别可达 11.34 和 15.42 ¥/kg,不仅克服了传统 *L*-苹果酸生产工艺面临的高污染问题,同时也可获得良好经济效益. 研究结果为 BMED 清洁制备 *L*-苹果酸提供了重要参考.

参考文献:

[1] *L*-苹果酸的生理特性及应用进展[J]. 饮料工业, 2020, 23(4): 74-77.
[2] He J, Zhou R, Dong Z, *et al.* Bipolar membrane electrodialysis for cleaner production of diprotic malic acid: Separation mechanism and performance evaluation[J]. Membranes, 2023, 13: 197.
[3] 刘建军, 姜鲁燕, 赵祥颖, 等. *L*-苹果酸的应用及研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2003(3): 53-56, 52.
[4] Wu N, Zhang J, Chen Y, *et al.* Recent advances in mi-

- crobial production of *L*-malic acid[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2022, 106: 7973–7992.
- [5] 张 渊. *L*-苹果酸的应用及研究[J]. 食品安全导刊, 2019(12): 127.
- [6] Chen Q, Wang J, Liu Y, *et al.* Sustainable disposal of seawater brine by novel hybrid electrodialysis system: Fine utilization of mixed salts[J]. Water Res, 2021, 201: 117335.
- [7] Chen X, Chen G, Wang Q, *et al.* Transforming salty whey into cleaning chemicals using electrodialysis with bipolar membranes [J]. Desalination, 2020, 492: 114598.
- [8] 董 隽, 薛上峰, 刘春红, 等. 复循环双极膜电渗析处理煤化工含盐废水制备酸碱的研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(2): 112–122.
- [9] 张 委, 张 莉, 谢永刚, 等. 双极膜电渗析法制备巯基乙酸的应用研究[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(5): 114–120, 138.
- [10] 赵一欣, 吴梦凡, 王建行, 等. 二氧化碳在双极膜电渗析系统中溶解吸收过程的研究[J]. 无机盐工业, 2022, 54(4): 104–111.
- [11] Panduric N, Šalic A, Zelic B. Fully integrated bio-transformation of fumaric acid by permeabilized baker's yeast cells with in situ separation of *L*-malic acid using ultrafiltration, acidification and electrodialysis[J]. Biochem Eng J, 2017, 125: 221–229.
- [12] 边艳芳, 王建友, 董 恒, 等. 双极膜电去离子过程制备四甲基氢氧化铵[J]. 水处理技术, 2011, 37(2): 35–38, 1.
- [13] Cao Y, Li X, Zhang L, *et al.* Construction of bipolar membrane electrodialysis reactor for removal and recovery of nitrogen and phosphorus from wastewater [J]. Int J Electrochem Sci, 2023, 18:100051.
- [14] 高艳荣, 王建友, 刘红斌. 双极膜电渗析解离 NaCl 清洁制备酸碱的实验研究[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(3): 96–103.
- [15] Szczygieła M, Prochaska K. Alpha-ketoglutaric acid production using electrodialysis with bipolar membrane [J]. J Membr Sci, 2017, 536:37–43.
- [16] 董恒, 边艳芳, 王建友. 双极膜电渗析从发酵废液回收柠檬酸[C]//第四届中国膜科学与技术报告会论文集. 中国膜工业协会, 2010: 6.
- [17] Walker W S, Kim Y, Lawler D F, *et al.* Treatment of model inland brackish groundwater reverse osmosis concentrate with electrodialysis — Part I: Sensitivity to superficial velocity[J]. Desalination, 2014, 344:152–162.
- [18] Luo W, Wang D, Zhu D, *et al.* Separation of fluoride and chloride ions from ammonia-based flue gas desulfurization slurry using a two-stage electrodialysis [J]. Chem Eng Res Des, 2019, 147: 73–82.
- [19] Zheng Y, Jin Y, Zhang N, *et al.* Recovery of *N*, *N*-dimethylglycine (DMG) from dimethylglycine hydrochloride by bipolar membrane electrodialysis[J]. Chem Eng Processing — Process Intensif, 2022, 176:108943.
- [20] Wang Y, Zhang Z, Jiang C, *et al.* Electrodialysis process for the recycling and concentrating of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) from photoresist developer wastewater[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52:18356–18366.

Process optimization of clean preparation of *L*-malic acid by bipolar membrane electrodialysis

CHEN Qingbai¹, WANG Haoxue², WANG Jianyou²,
XU Yong², HAN Ting²

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;
2. Tianjin Key Laboratory of Environmental Technology for Complex Trans-Media Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The traditional process production of *L*-malic acid often uses calcium salt method, which requires adding a large amount of inorganic acid to the fermentation broth. The acidification process produces a large amount of waste salt, resulting in additional environmental disposal costs. This article

proposes a new process for the preparation of *L*-malic acid using a two-compartment bipolar membrane electrodialysis (BMED). The conversion rate, current efficiency, and energy consumption are used as evaluation indicators. The influence of process parameters such as current density, initial salt concentration, and membrane surface flow rate on acid production performance was studied, and the operating conditions were optimized and economic analysis was conducted. The results showed that for simulating the fermentation broth of *L*-malic acid disodium, with a current density of 40 mA/cm², an initial *L*-malic acid concentration of 0.2 mol/L, and a membrane flow rate of 1.44 cm/s, the conversion rate of *L*-malic acid could reach 94.99%, and the energy consumption was 6.77 kWh/kg *L*-malic acid. Economic analysis showed that the production cost was 11.34 ¥/kg *L*-malic acid. Research can provide useful references for the development of clean preparation processes for *L*-malic acid and the promotion of the application of BMED in organic acid production.

Key words: *L*-malic acid; bipolar membrane electrodialysis; cleaner production

(上接第 114 页)

**Lifetime test and research of perfluorinated proton exchange
membrane in fuel cell**

ZHANG Ru, ZHOU Bin, CHEN Yi

(Shanghai SinoFuel Co., Ltd., Shanghai 201400, China)

Abstract: The lifetime is one of the major bottlenecks which limiting the fuel cells' commercialization and promotion, and the lifetime of the key material proton exchange membrane is the main technical challenge. To investigate the performance and lifetime of domestic proton exchange membrane in fuel cell, the membrane electrode assemblies (MEA) prepared from two types of PEMs were assembled into a stack of 20 single cells using an interpenetration assembly method, and a lifetime test of 6 000 hours was conducted under simulated vehicle operating conditions. Analyzing the change in the voltage, the cell voltage distribution and polarization curve of the fuel cell with time under different operating conditions, and measuring the performance such as the sensitivity, impedance, electrochemical active surface area (ECSA) and hydrogen crossover current density. Then characterizing the PEM using infrared temperature measurement and scanning electron microscopy (SEM) before and after the life test to further clarify the mechanism of the performance degradation of the fuel cell stack. The results indicate that after 6 000 hours of life cycle test, the polarization performance degradation rate of domestic proton exchange membrane at the rated current density point does not exceed 4%, which meets the technical requirements for commercialization of fuel cells.

Key words: proton exchange membrane; fuel cell; stack; lifetime