

УДК 544.6.076.342,66.087.97

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АНИЛИН И СЕРНУЮ КИСЛОТУ

© 2019 г. Н. В. Лоза<sup>а</sup>, \*, С. А. Лоза<sup>а</sup>, Н. А. Романюк<sup>а</sup>, Н. А. Кононенко<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет  
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: Nata\_Loza@mail.ru

\*\*e-mail: kononenk@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 27.11.2018 г.

После доработки 24.01.2019 г.

Принята к публикации 30.03.2019 г.

Исследован процесс деминерализации раствора, содержащего анилин и серную кислоту, при различных значениях напряжения на электродиализаторе с гетерогенными анионообменными мембранами МА-41 и перфторированными гомогенными катионообменными мембранами МФ-4СК и оценены основные массообменные характеристики процесса. Выполнена теоретическая оценка предельной плотности тока для катионо- и анионообменной мембраны и выявлено, что на анионообменной мембране предельная плотность тока достигается существенно раньше, чем на катионообменной. Показано, что наиболее эффективным является проведение процесса электродиализа при значениях напряжения не выше 6 В на парную камеру.

*Ключевые слова:* перфторированные сульфокатионитовые мембраны, электродиализ, анилин, серная кислота, предельный электродиализационный ток, выход по току

DOI: 10.1134/S0424857019090093

### ВВЕДЕНИЕ

Электромембранные технологии относятся к числу приоритетных направлений развития науки и техники. Анализ литературы позволяет отметить возросшее количество публикаций, посвященных разработке новых приложений электродиализных процессов, связанных с получением, выделением и концентрированием ценных компонентов из растворов, очисткой природных, сточных и технических вод различного назначения [1–13]. Важной проблемой является очистка сточных вод сложных составов, содержащих органические и минеральные компоненты [6, 7]. Присутствие в обрабатываемых растворах органических веществ ионного характера (катионы алкиламмония, анионы алкилсульфата или алкилсульфоната) ухудшает эксплуатационные свойства мембран, что приводит к торможению электромембранного процесса [14–16]. При электродиализе природных и сточных вод, содержащих гуминовые и фульвокислоты, а также поверхностно-активные вещества анионного характера, отравлению в первую очередь подвергаются анионообменные мембраны, органические вещества катионного характера, особенно содержащие

ароматический фрагмент, существенно снижают электротранспортные характеристики катионообменных мембран [17–19].

Одной из весьма токсичных примесей сточных вод химических предприятий является анилин, который широко применяется для синтеза красителей, лекарственных веществ, химикатов для резиновых смесей, пестицидов и сырья для взрывчатых веществ. Применение электромембранных технологий позволяет решить задачу переработки сточных вод, содержащих анилин. Однако одновременное присутствие в смеси различных кислот приводит к переходу анилина в ионную форму катиона фениламмония, что может привести к отравлению катионообменных мембран в процессе электродиализа. Кроме того, при переработке кислых растворов возникают проблемы, связанные с деградацией и разрушением гетерогенных мембран, которые традиционно используются для электродиализа. В связи с этим целью данной работы является оценка эффективности применения электродиализа для очистки модельных растворов, содержащих анилин и серную кислоту, с использованием более устойчивых в агрессивных средах гомогенных перфторирован-

ных мембран МФ-4СК, российского аналога мембран Нафион. В задачу работы входило исследование кинетики процесса деминерализации модельных растворов, оценка выхода по току и основных массообменных характеристик процесса от напряжения на электродиализаторе.

### МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ

Массообменные характеристики мембран изучались в лабораторной ячейке с внутренними гидравлическими коллекторами камер обессоливания (КО) и концентрирования (КК), содержащей пять парных камер, состоящих из анионо- и катионообменной мембран с рабочей площадью 1 дм<sup>2</sup>. Такие размеры лабораторной ячейки позволяют масштабировать результаты исследования процессов электродиализной переработки растворов для прогнозирования массообменных характеристик промышленных электродиализаторов [20]. В качестве анионообменной мембраны были использованы гетерогенные электродиализные мембраны МА-41, в качестве катионообменной – МФ-4СК. Скорость циркуляции раствора составляла 0.013 м/с. Электродиализ проводился в потенциостатическом режиме при напряжениях 10, 20, 30, 40 и 50 В на электродиализаторе, что составляет 2, 4, 6, 8 и 10 В на парную камеру ( $U_{п.к}$ ) соответственно. Электродные камеры питались из отдельной емкости раствором 0.025 М серной кислоты. Камеры концентрирования и обессоливания запитывались из общей емкости, содержащей модельный раствор анилина и серной кислоты. Процесс электродиализа проводился до установления постоянных концентраций анилина и серной кислоты на выходе из камер обессоливания и концентрирования.

Для контроля за составом растворов из питающей емкости и на выходах из камер отбирались пробы растворов, которые анализировались на содержание анилина и ионов водорода. Анилин определялся фотометрическим методом [21], который основан на взаимодействии аминов с реактивом Эрлиха с образованием окрашенного основания Шиффа и последующим фотометрированием пробы при длине волны 432 нм. Величина предела обнаружения анилина данной методикой составляла  $3 \times 10^{-7}$  М, погрешность определения не превышала 10%. Определение концентрации катионов водорода выполнялось методом прямой потенциометрии.

Были получены кинетические зависимости концентрации серной кислоты и анилина на выходе КО и КК, на основании которых были рассчитаны выходы по току ( $\eta$ ) от плотности протекающего через электродиализатор тока при каж-

дом значении падения напряжения на парную камеру по уравнению (1):

$$\eta = \frac{(c_{in} - c_{out})qF}{NI}, \quad (1)$$

где  $c_{in}$  и  $c_{out}$  – концентрации серной кислоты на входе и выходе камеры обессоливания, М;  $q$  – объемная скорость раствора через камеру, дм<sup>3</sup>/с;  $F$  – постоянная Фарадея;  $I$  – сила электрического тока, А;  $N$  – число камер обессоливания.

Коэффициент массопереноса ( $K$ , дм/ч) был рассчитан по уравнению (2):

$$K = \frac{(c_{in} - c_{out})q}{c_{in}SN}, \quad (2)$$

где  $S$  – площадь мембран, дм<sup>2</sup>. Коэффициент массопереноса представляет собой отношение плотности потока ионов соли через мембрану к их концентрации в растворе и характеризует эффективность массопереноса.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ АНИЛИНА

Анализ результатов, полученных при электродиализе модельного раствора, содержащего 0.025 М серную кислоту и 0.01 М анилин, показывает, что при любом напряжении на аппарате наблюдается уменьшение концентрации анилина и серной кислоты в растворе на выходе из камер обессоливания и ее увеличение на выходе из камер концентрирования (табл. 1). Особенностью данного эксперимента является то, что все камеры электродиализатора, кроме электродных, питаются из одной емкости, что должно обеспечивать постоянство состава раствора на входе в аппарат. Это условие выполнялось при значениях  $U_{п.к}$  до 6 В включительно, а затем при переходе к более высоким напряжениям, было обнаружено увеличение концентрации серной кислоты в емкости от 0.021 до 0.024 М, в то время как концентрация анилина в процессе опыта не изменяется в пределах погрешности.

Это может быть связано с переходом мембраны МА-41 в  $\text{OH}^-$ -форму в результате того, что на границе анионообменной мембрана/раствор происходит реакция каталитической диссоциации воды на  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионы. Чем выше напряжение, тем интенсивнее протекает эта реакция и тем больше выделяется ионов  $\text{OH}^-$ , которые обладают достаточно большой подвижностью и вытесняют ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  из фазы мембраны, в результате чего мембраны переходят в  $\text{OH}^-$ -форму. Оценка количества вытесненных сульфат-ионов из анионообменных мембран, при условии,

**Таблица 1.** Значения концентраций серной кислоты и катионов фениламмония на входе и выходе камер электродиализатора

$U_{п.к}, В$	$t, мин$	$c$ на входе, М		$c$ на выходе КО, М		$c$ на выходе КК, М	
		$H_2SO_4$	анилин	$H_2SO_4$	анилин	$H_2SO_4$	анилин
2	105	0.021		0.017	0.006	0.025	0.010
4	90	0.020		0.015	0.006	0.027	0.010
6	9	0.021	0.008	0.015	0.006	0.029	0.010
8	75	0.023		0.016	0.006	0.033	0.010
10	75	0.024		0.016	0.006	0.036	0.010

**Таблица 2.** Изменение концентрации серной кислоты на выходе из КО и КК

$U_{п.к}, В$	2	4	6	8	10
$\Delta c_{КО}, М$	0.005	0.006	0.006	0.007	0.008
$\Delta c_{КК}, М$	0.004	0.007	0.008	0.010	0.012
$\Delta c_{КО} - \Delta c_{КК}, М$	-0.001	0.001	0.002	0.003	0.004

что все ионы  $SO_4^{2-}$  перешли из мембран в раствор, выполнена по уравнению:

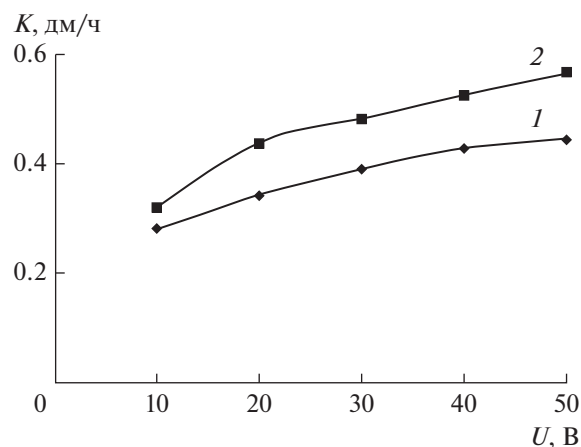
$$c_{SO_4^{2-}} = \frac{nSdpQ}{zV}, \quad (3)$$

где  $n$  – количество анионообменных мембран (6 мембран);  $S$  – площадь рабочей поверхности одной мембраны (1  $dm^2$ );  $d$  – толщина мембраны МА-41 (0.005  $dm$ );  $p$  – плотность анионообменной мембраны (1100  $г/дм^3$ );  $Q$  – обменная емкость мембраны МА-41 ( $1.5 \times 10^{-3}$  моль-экв/г);  $z$  – зарядовое число иона  $SO_4^{2-}$ ;  $V$  – объем раствора питающий КО и КК (20 л). Рассчитанное значение составляет 0.0012 М и объясняет повышение концентрации серной кислоты в общей емкости до 0.023 М.

Важным показателем адекватности экспериментальных данных является баланс ионов по КО и КК. Анализ полученных результатов показывает, что уменьшение концентрации анилина на выходе из КО равно ее увеличению на выходе из КК, что указывает на соблюдение материального баланса по анилину в процессе электродиализа. Однако было найдено, что изменение концентрации кислоты за один проход в КО и в КК не одинаково (табл. 2). Обнаружено, что между камерами электродиализатора, начиная с напряжения на аппарате в 30 В, изменение концентрации серной кислоты в тракте концентрирования в 1.3–1.6 раз превышает уменьшение концентрации в тракте обессоливания, т.е. количество перешедшей кислоты из КО меньше количества кислоты, появившейся в КК, что по-видимому, связано с наступлением предельного состояния на мембра-

нах МА-41 и генерацией  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионов. Катионы водорода переносятся в КК через катионообменную мембрану, а появившиеся ионы гидроксиды вытесняют сульфат-ионы из фазы мембраны, переводя ее из солевой формы в  $OH^-$ , что приводит к появлению дополнительного количества сульфат-ионов в растворе. Следствием этого является наблюдаемое экспериментально увеличение концентрации серной кислоты на выходе камеры концентрирования.

На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов массопереноса анилина и серной кислоты от напряжения на электродиализаторе. Коэффициент массопереноса для катионов водорода при



**Рис. 1.** Зависимость коэффициентов массопереноса анилина (1) и серной кислоты (2) от напряжения на электродиализаторе.

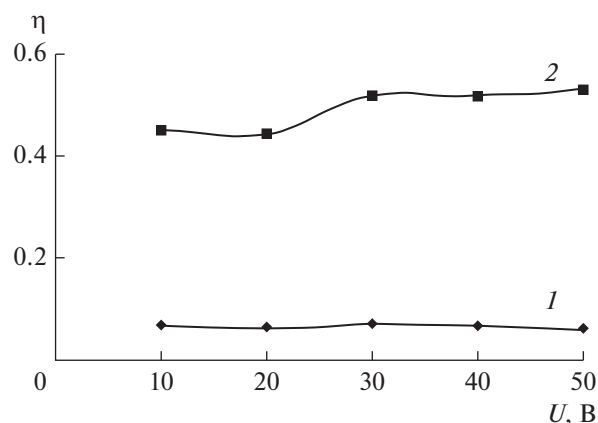


Рис. 2. Зависимости выхода по току по анилину (1) и серной кислоте (2) от напряжения на электродиализном аппарате.

всех значениях напряжения выше, чем для катионов фениламмония. При повышении напряжения на электродиализном аппарате коэффициент массопереноса увеличивается для обоих ионов: для катионов водорода коэффициент массопереноса возрастает на 58%, а для катионов фениламмония на 63% от начального значения. Таким образом, увеличение напряжения более существенно влияет на перенос катионов фениламмония.

Анализ выходов по току (рис. 2) показывает, что увеличение напряжения на аппарате практически не влияет на долю тока, переносимую катионами фениламмония, в то время как выход по току катионов водорода увеличивается с ростом напряжения. Обнаружено ступенчатое изменение этого параметра, которое фиксируется при значениях напряжения на парную камеру электродиализатора 4–6 В, что может быть связано с переходом системы в сверхпредельное состояние. Более низкие значения выходов по току для катионов фениламмония по сравнению с катионами водорода связаны с тем, что их концентрация в 4 раза ниже.

Как и в случае зависимостей выходов по току, на вольт-амперной характеристике аппарата в процессе электродиализа модельного раствора (рис. 3) также наблюдается ступенчатый характер изменения плотности тока от приложенного напряжения в диапазоне 20–30 В, что соответствует плотности тока в 1.24–1.25 А/дм<sup>2</sup>.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что в диапазоне плотностей тока 1.24–1.25 А/дм<sup>2</sup>, по-видимому, происходит наступление предельного состояния на анионообменной мембране, в то время как катионообменная мембрана находится в допредельном состоянии. Для подтверждения этого предположения и объяснения наблюдаемых в процессе

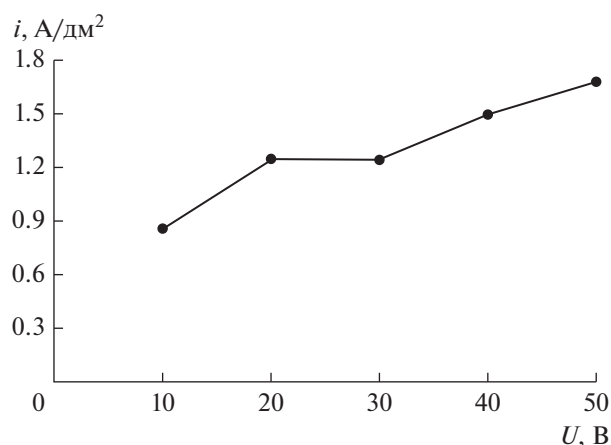


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика электродиализатора при деионизации 0.01 М раствора анилина в 0.025 М серной кислоте.

электродиализа повышения концентрации серной кислоты в питающем растворе, дисбаланса по КО и КК и ступенчатого характера зависимостей выхода по току катионов водорода и вольт-амперной характеристики аппарата выполнена теоретическая оценка предельной плотности тока для мембран в данной системе.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ПРЕДЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА МЕМБРАН В РАСТВОРЕ АНИЛИНА И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Для оценки предельной плотности тока использован подход, изложенный в [22], согласно которому уравнение для оценки предельной плотности тока для системы, состоящей из идеально селективной мембраны и электролита с двумя противоионами и одним коионом, будет иметь вид:

$$i_{\text{lim}} = \frac{F}{\delta} \left[ \left( 1 - \frac{z_1}{z_A} \right) D_1 z_1 c_1^0 + \left( 1 - \frac{z_2}{z_A} \right) D_2 z_2 c_2^0 \right], \quad (4)$$

где  $z_A$  – зарядовое число коиона;  $z_1$  и  $z_2$  – зарядовое число противоионов;  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициент диффузии противоионов, м<sup>2</sup>/с;  $c_1^0$  и  $c_2^0$  – концентрация противоионов в ядре потока, моль/м<sup>3</sup>;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя, м.

Данное уравнение, позволяющее учесть наличие двух противоионов, использовано для расчета величины  $i_{\text{lim}}$  на катионообменной мембране. Для определения величины предельной плотности тока на анионообменной мембране использовано более простое уравнение Пирса для идеально се-

**Таблица 3.** Характеристики ионов в растворе

Ион	$\lambda_i, \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$	$u_i, \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	$t_i$	$D_i, \text{ м}^2/\text{с}$
$\text{H}^+$	$349.8 \times 10^{-4}$	$3.64 \times 10^{-7}$	0.78	$9.34 \times 10^{-9}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$34.6 \times 10^{-4}$	$0.36 \times 10^{-7}$	0.01	$9.21 \times 10^{-10}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$79.8 \times 10^{-4}$	$0.83 \times 10^{-7}$	0.21	$1.07 \times 10^{-9}$

лективной мембраны, поскольку в системе присутствует только один противоион:

$$i_{\text{lim}} = \frac{c_0 D F z_i}{\delta(1 - t_i)}, \quad (5)$$

где  $c_0$  – молярная концентрация в ядре потока, моль/м<sup>3</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии электролита в растворе, м<sup>2</sup>/с;  $t_i$  и  $z_i$  – число переноса в растворе и заряд противоиона соответственно.

Поскольку раствор имеет сложный состав и в нем присутствуют в сопоставимых количествах три иона, то необходимо оценить их числа переноса в растворе ( $t_i$ ). В соответствии с определением числа переноса иона:

$$t_i = \frac{i_i}{i}, \quad (6)$$

где  $i_i$  – плотность электрического тока, переносимого ионами сорта  $i$ ;  $i$  – суммарная плотность тока, переносимого всеми ионами, которые находятся в растворе.

Плотность тока связана с плотностью потока ( $j_i$ ) соотношением:

$$i = \left( \sum_{i=1}^n z_i j_i \right) F. \quad (7)$$

Плотность потока можно выразить через скорость движения иона ( $v_i$ ), которая пропорциональна градиенту электрического потенциала  $\left(\frac{d\phi}{dx}\right)$ . При этом коэффициентом пропорциональности является либо абсолютная скорость движения иона ( $v_i^0$ ), либо его подвижность ( $u_i$ ):

$$j_i = c_i v_i = -c_i v_i^0 \frac{d\phi}{dx} = -\frac{c_i u_i}{F} \frac{d\phi}{dx}. \quad (8)$$

Знак минус связан с тем, что положительно заряженный катион движется в сторону уменьшения потенциала. С учетом уравнений (7) и (8) выражение (6) можно записать следующим образом:

$$t_i = \frac{z_i c_i u_i}{\sum_{i=1}^n z_i c_i u_i}. \quad (9)$$

Для расчета подвижностей ионов использовалось соотношение Нернста–Эйнштейна:

$$u_i = \frac{D_i z_i F}{RT}, \quad (10)$$

где  $u_i$  – подвижность иона в растворе, м<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>;  $D_i$  – индивидуальный коэффициент диффузии  $i$ -го иона, м<sup>2</sup>/с;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>;  $T$  – температура, К. Результаты расчетов величин чисел переноса ионов и подвижностей в растворе по уравнениям (9) и (10) представлены в табл. 3.

Также для расчета величины предельной плотности тока необходимо знать толщину диффузионного слоя, для определения которой можно воспользоваться уравнением Левека [22]:

$$\delta = \frac{2h}{Sh}, \quad (11)$$

где  $h$  – расстояние между мембранами, м;  $\overline{Sh}$  – число Шервуда. В случае, когда приведенная длина канала, которая равна отношению произведения скорости потока и квадрата межмембранного расстояния к длине канала и коэффициента диффузии, больше 25, число Шервуда рассчитывается по уравнению [22]:

$$\overline{Sh} = 1.85 \left( \text{Re} \frac{\nu}{D} \frac{2h}{L} \right)^{1/3} - 0.4, \quad (12)$$

где  $L$  – длина канала, м;  $\nu$  – кинематическая вязкость, м<sup>2</sup>/с. Число Рейнольдса определялось по уравнению:

$$\text{Re} = \frac{2h\bar{v} p_p}{\pi}, \quad (13)$$

где  $\bar{v}$  – средняя скорость раствора, м/с;  $\pi$  – динамическая вязкость, Па с;  $p_p$  – плотность раствора, кг/м<sup>3</sup> (при расчете использовались значения  $\pi$  и  $p_p$  для воды: плотность 1000 кг/м<sup>3</sup>, динамическая вязкость 0.8902 мПа с [23]).

Для расчета предельной плотности тока и толщины диффузионного слоя необходимы значения коэффициентов диффузии отдельных ионов и электролита. Для серной кислоты и сульфат-иона эти величины имеются в справочнике [23], однако для катиона фениламмония и сульфата фениламмония они неизвестны. Коэффициент диффузии ионов анилина был рассчитан по уравнению Нернста–Эйнштейна (10) на основании данных о величине предельной эквивалент-

**Таблица 4.** Предельная плотность тока для мембраны МФ-4СК, толщина диффузионного слоя и коэффициенты диффузии электролитов в растворе

Параметр	$D, \text{ м}^2/\text{с}$	$\delta, \text{ м}$		$i_{\text{lim}}, \text{ А}/\text{дм}^2$
		по упрощенному методу [25]	по уравнению (11)	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$	$9.63 \times 10^{-10}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$1.73 \times 10^{-4}$	3.49
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$2.61 \times 10^{-9}$		$2.45 \times 10^{-4}$	2.47

ной электропроводности для ионов фениламмония [24] и связи между величинами подвижности и предельной эквивалентной электропроводности ионов в растворе:

$$u_i = \frac{\lambda_i}{F}, \quad (14)$$

где  $\lambda_i$  – предельная эквивалентная электропроводность раствора,  $\text{Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$ . Результаты расчетов коэффициентов диффузии приведены в табл. 3.

Далее по уравнению (15) был рассчитан коэффициент диффузии сернокислого анилина:

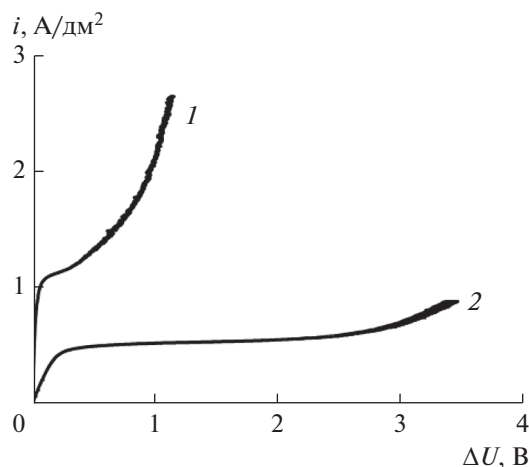
$$D = \frac{D_+ D_- (z_+ - z_-)}{D_+ z_+ - D_- z_-}. \quad (15)$$

Полученные данные были использованы для оценки толщины диффузионного слоя по уравнению (11). В связи с тем, что в уравнение (11) входит коэффициент диффузии электролита, были получены два значения толщины диффузионного слоя (табл. 4) – для раствора сульфата фениламмония и серной кислоты. Для оценки толщины диффузионного слоя был также использован упрощенный метод расчета, приведенный в [25], согласно которому толщина диффузионного слоя в канале с сепаратором примерно в 1.8 раз мень-

ше, чем в “пустом канале”. В свою очередь в “пустом канале” толщина диффузионного слоя составляет 1/3 от межмембранного расстояния. В нашей системе эта величина составляет 0.00018 м, что близко к толщине, рассчитанной по уравнению Левека. Таким образом, оба подхода дают сопоставимые результаты. В дальнейшем для расчета предельной плотности тока использовалась большее значение толщины диффузионного слоя (табл. 4).

Таким образом, можно предположить, что при 10–20 В на электродиализаторе катионообменная мембрана находится в допредельном состоянии; при 20–30 В – в предельном, а свыше 30 В электрообменная система переходит в сверхпредельное состояние. Однако для мембраны МА-41 картина принципиально другая, так как мембрана находится в солевой форме сульфат-анионов, что также подтверждается оценкой величины предельной плотности тока по уравнению Пирса (5), которая в этих условиях составляет  $0.57 \text{ А}/\text{дм}^2$ , что существенно ниже по сравнению с величиной  $i_{\text{lim}}$ , рассчитанной для катионообменной мембраны.

Для оценки поляризационного поведения индивидуальных мембран было выполнено измерение их вольт-амперных характеристик в смешанном растворе 0.025 М серной кислоты и 0.01 М анилина по методике, подробно описанной в [26]. Анализ полученных данных (рис. 4) показывает, что значения предельного тока для МА-41 в 2 раза ниже, чем для МФ-4СК. Анализ наклона омических участков для мембран МА-41 и МФ-4СК показывает, что проводимость МА-41 также существенно ниже, чем МФ-4СК, что также объясняется солевой формой МА-41. Поэтому можно предположить, что уже при 20 В на аппарате мембраны МА-41 находятся в сверхпредельном состоянии, и, как следствие, развиваются сопряженные эффекты концентрационной поляризации, в том числе каталитическая диссоциация воды. Этот процесс приводит к наблюдаемым в ходе электродиализа смешанного раствора явлениям увеличения концентрации серной кислоты в камере концентрирования и ступенчатого характера изменения выходов по току катионов водорода и вольт-амперной характеристики аппарата (рис. 2, 3).



**Рис. 4.** Вольт-амперные кривые мембраны МФ-4СК (1) и МА-41 (2) в смешанном растворе 0.01 М анилина и 0.025 М серной кислоты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено комплексное исследование электродиализного обессоливания модельного раствора, содержащего анилин и серную кислоту. На основании теоретической оценки предельной плотности тока для мембран и анализа вольт-амперных характеристик индивидуальных мембран показано, что при значениях падения напряжения 4–6 В на парную камеру электродиализного аппарата мембраны МФ-4СК находятся в допредельном состоянии. При этом мембраны МА-41 переходят в сверхпредельное состояние, вследствие чего развиваются сопряженные эффекты концентрационной поляризации у поверхности анионообменной мембраны, в том числе каталитическая диссоциация воды. Это объясняет наблюдаемые экспериментально изменения массообменных и энергетических характеристик процесса электродиализа. Показано, что, несмотря на более низкие выходы по току, катионы анилина также переносятся вместе с катионами водорода в процессе электродиализа, что делает данный метод перспективным для снижения концентраций этих примесей в сточных водах до предельно допустимых значений и позволяет вернуть ценные компоненты в производственный цикл. При этом наиболее эффективным является проведение процесса при низких значениях напряжения от 3 до 6 В на парную камеру электродиализатора.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-00771). В работе использовалось научное оборудование ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marti-Calatayud, M.C., Buzzi, D.C., Garcia-Gabaldon, M., Ortega, E., Bernardes, A.M., Tenorio, J.A.S., and Perez-Herranz, V., Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodiagnosis, *Desalination*, 2014, vol. 16, p. 120.
- Волков, В.В., Мчедлишвили, Б.В., Ролдугин, В.И., Иванчев, С.С., Ярославцев, А.Б. Мембраны и нанотехнологии. *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. С. 21. [Volkov, V.V., Mchedlishvili, B.V., Roldugin, V.I., Ivanchev, S.S., and Yaroslavtsev, A.B., Membranes and nanotechnologies, *Nanotechnologies in Russia*, 2008, vol. 3, p. 656.]
- Galama, A.H., Saakes, M., Bruning, H., Rijnaarts, H.H.M., and Post J.W., Seawater predesalination with electrodiagnosis, *Desalination*, 2014, vol. 342, p. 61.
- Moon, S.-H. and Yun, S.-H., Process integration of electrodiagnosis for a cleaner environment, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2014, vol. 4, p. 25.
- Ярославцев, А.Б., Никоненко, В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение. *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. С. 44. [Yaroslavtsev, A.B. and Nikonenko, V.V., Ion-exchange membrane materials: Properties, modification, and practical application, *Nanotechnologies in Russia*, 2009, vol. 4, p. 137.]
- Sata, T., *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*, Roy. Soc. Chem., 2004. 314 p.
- Nagarale, R.K., Gohil, G.S., and Shahi, V.K., Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2006, vol. 119, p. 97.
- Strathmann, H., Electrodiagnosis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*, 2010, vol. 264, p. 268.
- Campione, A., Gurreri, L., Ciofalo, M., Micale, G., Tamburini, A., and Cipollina, A., Electrodiagnosis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications, *Desalination*, 2018, vol. 434, p. 121.
- Al-Saydeh, S.A., El-Naas, M.H., and Zaidi, S.J., Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2017, vol. 56, p. 35.
- Song, Y., and Zhao, Z., Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electrodiagnosis techniques, *Sep. Pur. Tech.*, 2018, vol. 206, p. 335.
- Lafi, R., Gzara, L., Lajimi, R.H., and Hafiane, A., Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodiagnosis process, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2018, vol. 132, p. 105.
- Rotta, E.H., Bitencourt, C.S., Marder, L., and Bernardes, A.M. Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electrodiagnosis, *J. Membr. Sci.*, 2019, vol. 573, p. 293.
- Tanaka, N., Nagase, M., and Higa, M., Organic fouling behavior of commercially available hydrocarbon-based anion-exchange membranes by various organic-fouling substances, *Desalination*, 2012, vol. 296, p. 81.
- Mikhaylin, S. and Bazinet, L., Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 2016, vol. 229, p. 34.
- Шишкина, С.В., Алалыкина, И., Масленникова, И.Ю. Электродиализ растворов, содержащих поверхностно-активные вещества. *Электрохимия*. 1996. Т. 32. С. 290. [Shishkina, S.V., Alalykina, I., and Maslenikova, I.Yu., Electrodiagnosis of solutions containing surfactants, *Rus. J. Electrochem.*, 1996, vol. 32, p. 265.]
- Korngold, E., De Korosy, F., Rahay, R., and Taboch, M.F., Fouling of anion-selective membranes in electrodiagnosis, *Desalination*, 1970, vol. 8, p. 195.
- Славинская, Г.В., Селеменов, В.Ф. *Фульвокислоты природных вод*. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-

- та, 2001. С.165. [Slavinskaya, G.V. and Selemenev V.F., *Fulvic acids of natural waters* (in Russian), Voronezh: Voronezh State University Publishing, 2001. 165 p.]
19. Bukhovets, A. and Eliseeva, T., Fouling of anion-exchange membranes in electrodialysis of aromatic amino acid solution, *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 364, p. 339.
20. Zabolotsky, V.I., Pismenskaya, N.D., Laktionov, E.V., and Nikonenko, V.V., Prediction of the behavior of long electrodialysis desalination channels through testing short channels, *Desalination*, 1996, vol.107, p. 245.
21. Методические указания по фотометрическому измерению концентраций анилина в воздухе рабочей зоны (утв. Минздравом СССР 12.12.1988 N 4731-88). Режим доступа: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=ESU;n=11446> [Guidelines for photometric measurement of the aniline concentration in the working area (app. by USSR Ministry of Health 12.12.1988 N 4731-88). (in Russian) Available at: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=ESU;n=11446>]
22. Заболоцкий, В.И., Николенко, В.В. *Перенос ионов в мембранах*. М.: Наука, 1996. 392 с. [Zabolotsky, V.I. and Nikonenko, V.V., *Ion transport in membranes* (in Russian), Moscow: Nauka, 1996. 392 p.]
23. Сухотин, А.М. *Справочник по электрохимии*. Л.: Химия. 1981. С. 488. [Sukhotin, A.M., *Handbook of Electrochemistry* (in Russian), Leningrad: Khimiya, 1981. 488 p.]
24. Сычева, А.А.-Р., Фалина, И.В., Березина, Н.П. Сорбционные и проводящие свойства перфторированных мембран МФ-4СК в водных растворах, содержащих ионы фениламмония. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 114. [Sycheva, A.A.-R., Falina, I.V., and Berezina, N.P., Sorption and conducting properties of perfluorinated MF-4SC membranes in aqueous solutions containing phenylammonium ions, *Rus. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 108.]
25. Chérif, M., Mkacher, I., Dammak, L., Ben Salah, A., Walha, K., Grande, D., and Nikonenko, V., Water desalination by neutralization dialysis with ion-exchange membranes: Flow rate and acid/alkali concentration effects, *Desalination*, 2015, vol. 361, p. 13.
26. Лоза, Н.В., Кононенко, Н.А., Шкирская, С.А., Березина, Н.П. Поляризационные характеристики ионообменных мембран МФ-4СК в зависимости от метода их модифицирования. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 907. [Loza, N.V., Kononenko, N.A., Shkirskaya, S.A., and Berezina, N.P., Effect of modification of ion-exchange membrane MF-4SK on its polarization characteristics, *Rus. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, p. 815.]