

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРА СУЛЬФАТА КАЛИЯ****П. Луа, С.И. Лазарев, О.А. Ковалева, С.В. Ковалев**

Пепе Луа

Кафедра механики и инженерной графики, Тамбовский государственный технический университет,
ул. Советская, 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000
Gamal Abdel Nasser University of Conakry, Conakry, Guinea
E-mail: alploua@gmail.com

Сергей Иванович Лазарев

Кафедра механики и инженерной графики, Тамбовский государственный технический университет,
ул. Советская, 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000
E-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru

Ольга Александровна Ковалева, Сергей Владимирович Ковалев

Кафедра механики и инженерной графики, Тамбовский государственный технический университет,
ул. Советская, 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000
Кафедра математического моделирования и информационных технологий, Тамбовский государственный
университет имени Г.Р. Державина, ул. Интернациональная, 33, Тамбов, Российская Федерация, 392036
E-mail: solomina-oa@yandex.ru, sseedd@mail.ru*

В работе представлен обобщенный анализ литературных данных по электрохимическим и кинетическим характеристикам мембранных систем при использовании ионообменных материалов. Исследование вольтамперных, омических характеристик и электропроводности мембранных систем, оснащенных мембранами УФМ-50, при разделении водного раствора сульфата калия выявило несколько характерных участков на зависимости $i - f(U)$. Линейный участок 0 – 3В (I участок), вероятно, определяется начальным сопротивлением, зависящим от перенапряжения процесса электролиза воды и др. параметрами; участок возрастания плотности тока (запредельный режим) при $U = 3 - 12$ В (II участок), связан с появлением в межмембранном канале дополнительных переносчиков электрического тока (ионов H^+ и OH^-), вследствие реакции диссоциации молекул воды; участок 12 – 27 В (III участок) характеризуется, вероятно, деградацией активного слоя прикатодной мембраны УФМ-50. Отмечается, что увеличение трансмембранного давления в интервале напряжения 3 - 27 В при исследовании электрохимических характеристик мембранной системы приводит к уменьшению ее общего омического сопротивления и возрастанию электропроводности, что связано с процессом дросселирования раствора в электрохимической ячейке и тепловыделением в растворе. Анализ зависимостей удельного выходного потока исследуемой мембранной системы от времени эксперимента показал, что при постоянном трансмембранном давлении $P = 1,0$ МПа, варьировании плотности электрического тока $i = 19,2$ А/м², $i = 25,6$ А/м² удельный выходной поток зависит от величины рН прикатодного (подщелоченного) и прианодного (подкисленного) пермеата. При увеличении времени проведения эксперимента зависимости удельного выходного потока и рН для прикатодного, прианодного пермеата убывают, при этом наблюдается временной дрейф рН пермеата (300 – 2100 с) и установившийся режим рН работы мембран (2100 – 3600 с), что объясняется изменением гидродинамики в аппарате, деградацией мембран, диссоциацией воды.

Ключевые слова: ультрафильтрационная мембрана, разделение, электрохимические и кинетические характеристики, удельный выходной поток, тепловыделение

Для цитирования:

Луа П., Лазарев С.И., Ковалева О.А., Ковалев С.В. Электрохимические и кинетические характеристики процесса электромембранного разделения раствора сульфата калия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 107–114

П. Луа и др.

For citation:

Lua P., Lazarev S.I., Kovaleva O.A., Kovalev S.V. Electrochemical and kinetic characteristics of electromembrane separation of potassium sulfate solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 107–114

**ELECTROCHEMICAL AND KINETIC CHARACTERISTICS
OF ELECTROMEMBRANE SEPARATION OF POTASSIUM SULFATE SOLUTION**

P. Lua, S.I. Lazarev, O.A. Kovaleva, S.V. Kovalev

Pepe Lua

Department of Mechanics and Engineering Graphics, Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106, Tambov, 392000, Russia

Gamal Abdel Nasser University of Conakry, Conakry, Guinea

E-mail: alploua@gmail.com

Sergey I. Lazarev

Department of Mechanics and Engineering Graphics, Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106, Tambov, 392000, Russia

E-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru

Olga A. Kovaleva, Sergey V. Kovalev

Department of Mechanics and Engineering Graphics, Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106, Tambov, 392000, Russia

Department of Mathematical Modeling and Information Technologies, Derzhavin Tambov State University, Internationalnaya st., 33, Tambov, 392036 Russia

E-mail: solomina-oa@yandex.ru**, sseedd@mail.ru

The paper presents a generalized analysis of the literature data on the electrochemical and kinetic characteristics of membrane systems using ion-exchange materials. The study of the current-voltage, ohmic characteristics and electrical conductivity of membrane systems equipped with UFM-50 membranes, during the separation of an aqueous solution of potassium sulfate, revealed several characteristic regions on the $i - f(U)$ dependence. The linear section 0 - 3V (section I) is probably determined by the initial resistance, which depends on the overvoltage of the water electrolysis process and other parameters; the section of increasing current density (out-of-limit mode) at $U = 3 - 12$ V (section II), is associated with the appearance in the intermembrane channel of additional carriers of electric current (H^+ and OH^- ions), due to the dissociation reaction of water molecules; section 12 - 27 V (section III) is probably characterized by degradation of the active layer of the near-cathode membrane UFM-50. It is noted that an increase in the transmembrane pressure in the voltage range 3 - 27 V in the study of the electrochemical characteristics of the membrane system leads to a decrease in its total ohmic resistance and an increase in electrical conductivity, which is associated with the process of throttling of the solution in the electrochemical cell and heat release in the solution. Analysis of the dependences of the specific output flux of the studied membrane system on the experiment time showed that at a constant transmembrane pressure $P = 1.0$ MPa, varying the electric current density $i = 19.2$ A/m², $i = 25.6$ A/m², the specific output flux depends on the pH value of the near-cathode (alkalized) and anodic (acidified) permeate. With an increase in the time of the experiment, the dependences of the specific output flux and pH for the near-cathode, near-anode permeate decrease, while there is a temporary drift of the pH of the permeate (300 - 2100 s) and the steady-state pH mode of the membrane operation (2100 - 3600 s), which is explained by a change in the hydrodynamics, membrane degradation, water dissociation.

Key words: ultrafiltration membrane, separation, electrochemical and kinetic characteristics, flux, heat release

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные производства, занимающиеся получением, обогащением и переработкой минеральных удобрений (азот, калий, фосфор и др.) сталкиваются с проблемой отведения с территории предприятий очищенных сточных вод. Подобные растворы, при попадании их в водные «бассейны» без должной очистки, нарушают экологический баланс водоемов, способствуют росту (или деградации) водорослей, а также негативно воздействуют на живущие в водной среде и использующие ее живые организмы (простейшие, рыбы, насекомые, животные, человек).

Очистка сточных вод на территории подобных промышленных предприятий должна сопровождаться отработанной технологией очистки растворов и сточных вод, содержащих компоненты минеральных удобрений, так как при попадании в водную среду полупродукты, готовые продукты диссоциируют на ионы. Современные методы разделения, очистки растворов сточных вод различных отраслей промышленности, являются востребованными на промежуточных и финишных этапах промышленного производства. Одними из таких методов для обработки растворов, сточных вод химических, машиностроительных, микробиологических и других производств, являются мембранные, электромембранные способы разделения технологических жидкостей. В настоящем столетии электрохимические мембранные методы разделения растворов занимают важнейшую нишу в области процессов очистки сточных вод, растворов различных отраслей промышленности [1-5].

Оборудование для реализации электромембранных методов (мембранный электролиз, электродиализ и др.) разделения растворов и технологических жидкостей применяется для использования в цветной, черной металлургии; получении химических продуктов (кислород, водород, хлор); обеззараживании, дезинфекции растворов; деминерализации молока, извлечения нитратов, нитритов из пищевых продуктов; находится и другое применение [6].

В работе [7] представлены исследования (экспериментальные, теоретические) при коррекции рН воды гидрокарбонатного класса с применением электродиализного оборудования на биполярных мембранах. Отмечается, что определение концентрации компонентов, измерение рН в щелочной, кислотной камерах осуществляется в зависимости от плотности постоянного электрического тока. Показано, что экспериментальные исследования и математическое описание процесса электро-

диализа зависят от длины канала подобных аппаратов и скорости циркуляции растворов в них, при этом рабочими мембранами выступали биполярная МБ-3 и анионообменная МА-40 мембраны, между которыми располагался турбулизирующий сепаратор-сетка.

В литературе [8] представлены результаты применения мембранного электролиза на биполярных и монополярных мембранах для обработки сточных вод производства этилендиамина. Отличительной частью работы является то, что при разделении подобных растворов зафиксировано наличие ионов этилендиамина как в одновалентном, так и в двухвалентном состоянии. Отмечается, что данный способ обработки растворов, содержащих этилендиамин, позволяет сберегать щелочь (NaOH) для его нейтрализации и снизить объем сточных вод подобных промышленных производств.

Статья [9] посвящена проблематике математического описания процесса электроконвекции в системах электромембранных аппаратов. Авторами показано, что наиболее значимыми факторами, оказывающими влияние на электроконвекцию, является величина предельного тока, пространственный заряд и неоднородности мембран.

В работе [10] выдвинута гипотеза о существенной роли явления гравитационной конвекции в системах электромембранных аппаратов даже в допредельных токовых режимах. Авторами приведены результаты, свидетельствующие о появлении гравитационной составляющей в каналах электромембранных аппаратов на основе процесса математического моделирования.

Оценка структурных характеристик и морфологии катионообменной мембраны (МК-40) приведена на примере проведения процесса разделения в электродиализаторе реверсивного типа. Отмечено, что на поверхности ионообменной мембраны образуются отложения осадков при электродиализе природной воды при изучении электрохимических свойств подобных мембран [11].

Аналогичные рассуждения относительно осадкообразования в процессе электродиализа только для ионообменной мембраны приведены в работе [12], при этом отмечается, что на процесс отложения осадков влияет минеральный состав природных вод.

В работе [13] показаны разработки двух и трехконтурных схем работы электродиализаторов для процесса предварительной подготовки минерализованной воды с целью ее применения в процессе десульфурзации.

В литературе [14] показаны результаты исследования процесса электродиализного разделе-

ния растворов с применением ионообменных мембран МК-40 и МА-40. Отмечается, что после проведения процесса реверсивного электродиализа на поверхности и в объеме мембран присутствует осадок малорастворимых соединений, который приводит к блокировке транспортных каналов миграции и функциональных групп. Авторами показано, что для электродиализатора-концентратора при извлечении мембран выявлено изменение макропористости, что связано с возрастанием влагосодержания при потере селективности.

В источнике [15] представлены исследования по изучению механизма транспорта амфолитов при осуществлении электродиализного обессоливания. Интересным является то, что объектами исследования являлась анионообменная мембрана АХ находящаяся в 0,02 М растворе NaH_2PO_4 . Авторами предложена методика фиксации парциальных токов, чисел переноса противоионов через подобные анионообменные мембраны, а также способ оценки количества протонов около границы раздела мембраны при сверхпределных и допределных токовых режимах.

В работе [16] представлена оценка изменения структурных характеристик материала, из которого выполнена сульфокатионообменная мембрана МК-40 при осуществлении электродиализа природной воды. Авторы отмечают, что на электрохимические и физико-химические характеристики мембран влияет осадкообразование на их поверхности. Подобные процессы влияют на диффузионную проницаемость, влагосодержание и осуществление механизма транспорта ионов через поверхность мембраны.

В настоящей работе рассматривалась мембранная система, которая оснащалась пористыми ультрафильтрационными мембранами УФМ-50, причем в качестве отличительной части работы от других подобных, рассмотрен процесс разделения растворов, содержащих сульфат калия, при одновременном использовании нескольких движущих сил (трансмембранное давление и электрический потенциал) инициирующих перенос растворителя (воды) и ионов (катионов и анионов).

В связи с упомянутыми ранее специфическими особенностями проведения экспериментальных исследований и мембранной системы в целом, целью работы являлось исследование электрохимических и кинетических характеристик процесса электромембранного разделения водного раствора сульфата калия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования электрохимических и кинетических характеристик

мембранных систем, оснащенных пористыми ультрафильтрационными мембранами УФМ-50, проводились на электромембранной установке, которая подробно представлена в литературе [17]. В экспериментальной системе установки электромембранная ячейка размещена как нагрузка в электрической цепи.

При проведении экспериментов по электромембранному разделению раствора сульфата калия использовалась навеска 4 г (K_2SO_4) с маркировкой «ч.д.а.», которая растворялась в дистиллированной воде, предварительно наполненной лабораторной емкости объемом 5 л. Таким образом, рабочая концентрация модельной водной жидкости с содержанием сульфата калия составляла $0,8 \text{ кг/м}^3$.

Для проведения экспериментальных исследований применялись коммерческие промышленные мембраны серии УФМ. Мембраны этой серии представляют собой пористые полимерные пленки, состоящие из селективного слоя, являющегося продуктом поликонденсации ароматического диамина (*m*-фенилендиамина) и производных ароматических дикарбоновых кислот (изофталево́й кислоты) на подложке из полипропилена или тканого лавсана (НПЦ «Владипор», г. Владимир). Рабочие характеристики ультрафильтрационной мембраны УФМ-50, которая использовались в качестве прикатодной и прианодной, представлены в таблице [18].

Таблица
Рабочие характеристики мембраны УФМ-50
Table. Performance characteristics of the UFM-50 membrane

№	Характеристика, единица измерения	Значение
1	Рабочее давление, МПа	0,1
2	Минимальная производительность по воде при $T = 298 \text{ К}$, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$6,66 \cdot 10^{-5}$
3	Задерживающая способность по гемоглобину	0,98
4	Рабочий диапазон рН	2-12
5	Максимальная температура применения мембран, К	373

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости вольтамперных, омических характеристик и электропроводности системы «аппарат – раствор» при проведении процесса электроультрафильтрационной обработки водного раствора сульфата калия, с применением прикатодной, прианодной мембран УФМ-50, показаны на рис. 1 и рис. 2 соответственно.

Электрохимические характеристики системы «аппарат-раствор» при использовании прикатодной, прианодной мембран УФМ-50, рассчитывались на основании данных вольтамперметрии

(рис. 1) при проведении процесса электроультрафильтрационной обработки водного раствора сульфата калия и формул, следующих из закона Ома.

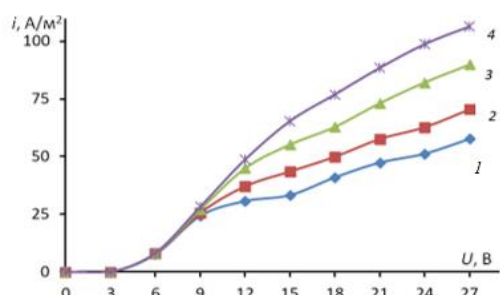


Рис. 1. Вольтамперные характеристики системы, оснащенной прианодной и прикатодной мембранами УФМ-50, при разделении водного раствора сульфата калия ($c = 0,8 \text{ кг/м}^3$) от напряжения и трансмембранного давления p : (1 – 0,75 МПа; 2 – 1,0 МПа; 3 – 1,5 МПа; 4 – 2,0 МПа)

Fig. 1. Volt-ampere characteristics of a system equipped with an anode and a cathode UFM-50 membranes, when separating an aqueous solution of potassium sulfate ($c = 0.8 \text{ kg / m}^3$) on the voltage and transmembrane pressure p : (1 – 0.75 MPa; 2 – 1.0 MPa; 3 – 1.5 MPa; 4 – 2.0 MPa)

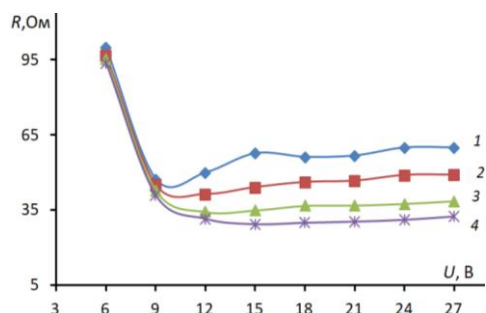


Рис. 2. Омические характеристики системы, оснащенной прианодной и прикатодной мембранами УФМ-50, при разделении водного раствора сульфата калия ($c = 0,8 \text{ кг/м}^3$) от напряжения и трансмембранного давления p : (1 – 0,75 МПа; 2 – 1,0 МПа; 3 – 1,5 МПа; 4 – 2,0 МПа)

Fig. 2. Ohmic characteristics of a system equipped with an anode and a cathode UFM-50 membranes, when separating an aqueous solution of potassium sulfate ($c = 0.8 \text{ kg / m}^3$) on the voltage and transmembrane pressure p : (1 – 0.75 MPa; 2 – 1.0 MPa; 3 – 1.5 MPa; 4 – 2.0 MPa)

Изучение мембранных систем с прианодной, прикатодной ультрафильтрационными мембранами УФМ-50 при исследовании вольтамперных, омических характеристик (рис. 1, 2), проводилось от напряжения и трансмембранного давления. Исследования показали, что для водного раствора сульфата калия отмечается несколько характерных участков на электрохимических характеристиках. Линейный участок 0-3В (I участок) (рис. 1), вероятно, определяется начальным сопротивлением, зависящим от перенапряжения процесса электролиза

воды, сопротивления обеих мембран в электроультрафильтрационной ячейке (прикатодной УФМ-50 и прианодной УФМ-50), омического сопротивления модельного раствора в межмембранном канале, который движется со скоростью, равной 0,25 м/с. Участок возрастания плотности тока (запредельный режим) при $U = 3-12 \text{ В}$ (II участок) (рис. 1) связан с появлением в межмембранном канале на границе раздела фаз «электрод-раствор», при протекании по нему водного раствора сульфата калия, дополнительных переносчиков электрического тока (ионов H^+ и OH^-), вследствие реакции диссоциации молекул воды. Подобный процесс приводит к тому, что для зависимости $R - f(U)$ фиксируется резкий спад омического сопротивления, приводящего, как следствие, к возрастанию электропроводности исследуемой мембранной системы $\gamma - f(U)$. Участок 12-27 В (III участок) характеризуется, вероятно, деградацией активного слоя прикатодной мембраны УФМ-50, так как происходит превышение паспортной величины рН прикатодного пермеата (см. рабочий диапазон рН для мембран УФМ-50, табл. 1) [19]. Это косвенно подтверждается данными по измерению рН прикатодного пермеата ($\text{pH} = 13,2$) от времени проведения эксперимента, полученном при плотности постоянного электрического тока $i = 25,6 \text{ А/м}^2$, $P = 1,0 \text{ МПа}$ (рис. 4 (б), кривая 1). Аналогичное рассуждение по изменению рН прикатодного пермеата от времени проведения эксперимента можно применить и для плотности постоянного электрического тока $i = 19,2 \text{ А/м}^2$, $P = 1,0 \text{ МПа}$ (рис. 4 (б), кривая 2), но со следующим отличием, что значение величины рН прикатодного пермеата ($\text{pH} = 11,6$) находится практически на границе предела допустимого применения подобного типа ультрафильтрационной мембраны.

Отмечается также, что при возрастании трансмембранного (избыточного) давления в интервале напряжения 3-27 В при исследовании электрохимических характеристик мембранной системы, оснащенной прианодной и прикатодной УФМ-50 мембранами, при обработке водного раствора сульфата калия, отмечается уменьшение общего омического сопротивления системы (рис. 2) и, как следствие, возрастание ее электропроводности, что связано с процессом дросселирования раствора в электрохимической ячейке и тепловыделением на основе закона Джоуля-Ленца (рис. 3).

Под процессом дросселирования раствора понимается проведение эксперимента при работе под избыточным давлением (в интервале перепада давления $P = 1,0 \text{ МПа} - 2,4 \text{ МПа}$ для каждой серии экспериментов) с перекрытием части проходного сечения регулировочных вентилей, установленных

после электронанофильтрационной ячейки, при циркуляции раствора по тракту ретентата. При этом переход от одного давления $P = 0,75$ МПа до другого $P = 1,0$ МПа и т.д., при варьировании напряжения от 3-27 В для всех серий экспериментов, позволяет уплотнять (ужимать, усаживать) полимерный материал мембран [20, 21]. Таким образом, дросселирование раствора и уплотнение материала мембран (в том числе и пор) в электроультрафильтрационной ячейке позволяет увеличить гидродинамическое сопротивление в межмембранном канале, приводит к увеличению концентрации исследуемых ионов (K^+ , SO_4^{2-} , и др. ионов, полученных, в том числе, в результате диссоциации воды (H^+ и OH^-)), что влияет на изменение локальной электропроводности раствора в межмембранном канале подобного устройства, приводящей к возрастанию плотности тока.

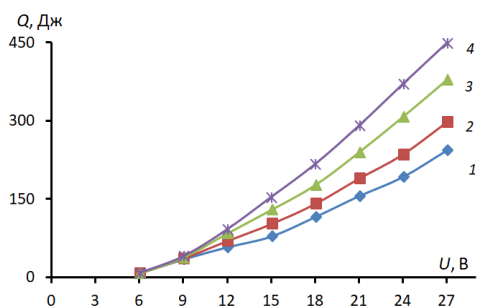


Рис. 3. Расчетное значение количества теплоты, выделившейся при электромембранном (электроультрафильтрационном) разделении водного раствора сульфата калия в ячейке плоскокамерного типа, оснащенной прианодной и прикатодной мембранами УФМ-50 от напряжения и трансмембранного давления р: (1 – 0,75 МПа; 2 – 1,0 МПа; 3 – 1,5 МПа; 4 – 2,0 МПа) Fig. 3. Calculated value of the amount of heat released during the electromembrane (electro-ultrafiltration) separation of an aqueous solution of potassium sulfate in a flat-chamber cell equipped with anode and cathode membranes UFM-50 on voltage and transmembrane pressure p: (1 – 0.75 MPa; 2 – 1.0 MPa; 3 – 1.5 MPa; 4 – 2.0 MPa)

Анализ рис. 3 показывает, что расчетное значение количества теплоты, выделившейся при электромембранном разделении исследуемых растворов в ячейке плоскокамерного типа, оснащенной исследуемыми мембранами, с ростом перепада давления возрастает, что согласуется с данными по возрастанию гидродинамического сопротивления в межмембранных каналах при дросселировании растворов. Тепловыделение, в свою очередь, существенно влияет на электропроводность и, как следствие, транспортную миграцию катионов и анионов исследуемых компонентов (под действием перепада давления и напряжения) через прикатодные и прианодные мембраны УФМ-50 соответственно, но и на производительность через мембраны, рис. 4 (а).

Одной из кинетических характеристик процесса электромембранного разделения исследуемых растворов является удельная производительность (удельный выходной поток, рис. 4) через пористую ультрафильтрационную мембрану, которая рассчитывается по следующей зависимости [17]:

$$J = V / (F_m t)$$

где V – объем собранного прикатодного (прианодного) пермеата, m^3 ; F_m – рабочая площадь мембраны, m^2 ; t – время проведения эксперимента, с.

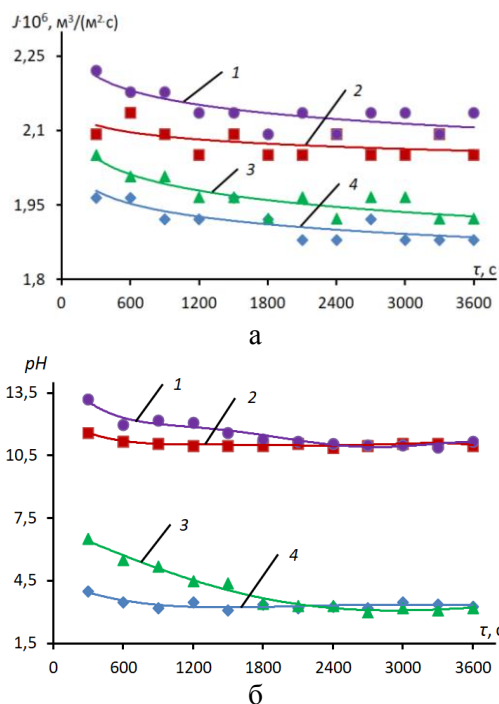


Рис. 4. Удельный выходной поток (а) и рН (б) прикатодного (зависимость 1; 2), прианодного (зависимость 3; 4) пермеата при разделении водного раствора сульфата калия ($c = 0,8$ кг/ m^3) на мембранах УФМ-50 от времени проведения эксперимента при трансмембранном давлении $P = 1,0$ МПа и плотности электрического тока $i = 19,2$ А/ m^2 (зависимость 1, 3); $i = 25,6$ А/ m^2 (зависимость 2, 3)

Fig. 4. Specific output flux (a) and pH (б) of near-cathode (dependence 1; 2), near-anode (dependence 3; 4) permeate during separation of an aqueous solution of potassium sulfate ($c = 0.8$ kg / m^3) on UFM-50 membranes шт the time of the experiment at transmembrane pressure $P = 1.0$ MPa and electric current density $i = 19.2$ A/ m^2 (dependences 1, 3); $i = 25.6$ A/ m^2 (dependence 2, 3)

Анализ зависимостей удельного выходного потока мембранной системы (рис. 4 (а)) от времени проведения эксперимента при разделении водного раствора сульфата калия показал, что при постоянном трансмембранном давлении $P = 1,0$ МПа, варьировании плотности электрического тока $i = 19,2$ А/ m^2 (зависимость 1, 3), $i = 25,6$ А/ m^2 (зависимость 2, 3) удельный выходной поток существенно зависит от величины рН прикатодного и прианодного пермеата (рис. 4 (б)). В прикатодном пространстве пер-

меат подщелачивается, а в прианодном подкисляется. С течением времени проведения эксперимента зависимости удельного выходного потока и рН для прикатодного, прианодного пермеата убывают (рис. 4 (а), (б)), при этом наблюдается временной дрейф рН пермеата (300-2100 с), продолжающегося до установившегося режима рН работы мембран (2100-3600 с), это связано с несколькими причинами: гидродинамикой в аппарате, деградацией мембран, появлением встречных ионных потоков (ионы H^+ и OH^-), которые перемещаются из пермеатов в разделяемый раствор, наличием концентрационной поляризации, отложением осадков солей, уплотнением мембран.

ВЫВОДЫ

Исследование вольтамперных характеристик процесса электромембранного разделения водного раствора сульфата калия концентрацией $0,8 \text{ кг/м}^3$ при использовании ультрафильтрационной (прикатодной, прианодной) мембраны УФМ-50 выявило несколько характерных участков на зависимости $i - f(U)$: 1) линейный участок 0-3В (I участок), вероятно, определяется начальным сопротивлением, зависящим от перенапряжения процесса электролиза воды и др. параметрами; 2) участок возрастания плотности тока (запредельный

режим) при $U = 3-12 \text{ В}$ (II участок), связан с появлением в межмембранном канале дополнительных переносчиков электрического тока (ионов H^+ и OH^-), вследствие реакции диссоциации молекул воды; 3) участок 12-27 В (III участок) характеризуется, вероятно, деградацией активного слоя прикатодной мембраны УФМ-50, так как происходит превышение паспортной величины рН прикатодного пермеата

Анализ зависимостей удельного выходного потока исследуемой мембранной системы от времени эксперимента показал, что при постоянном трансмембранном давлении $P = 1,0 \text{ МПа}$, варьировании плотности электрического тока $i = 19,2 \text{ А/м}^2$, $i = 25,6 \text{ А/м}^2$ удельный выходной поток зависит от величины рН прикатодного (подщелоченного) и прианодного (подкисленного) пермеата. При увеличении времени проведения эксперимента зависимости удельного выходного потока и рН для прикатодного, прианодного пермеата убывают, при этом наблюдается временной дрейф рН пермеата (300-2100 с) и установившийся режим рН работы мембран (2100-3600 с), это связано с несколькими причинами: изменением гидродинамики в аппарате, деградацией мембран, появлением ионных потоков (H^+ и OH^-), тепловыделением и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Goncharuk V.V., Dul'neva T.Y., Kucheruk D.D.** Water Purification of Hydroxocomplexes of Heavy Metals by Electromicrofiltration Using Inorganic Membranes. *J. Water Chem. Technol.* 2010. V. 32. P. 95-100. DOI: 10.3103/S1063455X10020050.
2. **Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Ковалева О.А.** Анализ кинетических характеристик баромембранного и электробаромембранного разделения раствора нитрата аммония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 28-36. DOI: 10.6060/ivkkt.20206309.6196.
3. **Myronchuk V.G., Zmievskiĭ Yu.G., Dzyazko Y., Rozhdestvenska L.M.** Whey Desalination Using Polymer and Inorganic Membranes: Operation Conditions. *Acta Period. Technol.* 2018. N 49. P. 103-115. DOI: 10.2298/APT1849103M.
4. **Myronchuk V.G., Zmievskiĭ Yu.G., Dzyazko Y., Rozhdestvenska L.M., Zakharov V., Bildyukevich A.** Electrodialytic whey Demineralization Involving Polymer-inorganic Membranes, Anion Exchange Resin and Graphene-containing Composite. *Acta Period. Technol.* 2019. N 50. P. 163-171. DOI: 10.2298/APT1950163M.
5. **Лазарев С.И., Ковалева О.А., Попов Р.В., Ковалев С.В., Игнатов Н.Н.** Электромембранная очистка сточных вод химических производств от ионов Cr^{6+} , Zn^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- . *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 119-125. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5602.
6. **Темершин Д.Д., Гаврилов С.В., Сидоров Ю.Д., Канарский А.В.** Применение электролизеров и электродиализаторов в пищевой промышленности. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2015. Т. 18. № 3. С. 110-115.
7. **Василенко П.А., Утин С.В., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А.** Математическая модель процесса коррекции рН умягченной воды в длинных каналах электродиализаторов с биполярными мембранами. *Науч. журн. КубГАУ.* 2017. № 126(02). С. 33-49. DOI: 10.21515/1990-4665-126-002.

REFERENCES

1. **Goncharuk V.V., Dul'neva T.Y., Kucheruk D.D.** Water Purification of Hydroxocomplexes of Heavy Metals by Electromicrofiltration Using Inorganic Membranes. *J. Water Chem. Technol.* 2010. V. 32. P. 95-100. DOI: 10.3103/S1063455X10020050.
2. **Lazarev S.I., Kovalev S.V., Konovalov D.N., Kovaleva O.A.** Analysis of Kinetic Characteristics of Baromembrane and Electrobaromembrane Separation of Ammonium Nitrate Solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 9. P. 28-36 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206309.6196.
3. **Myronchuk V.G., Zmievskiĭ Yu.G., Dzyazko Y., Rozhdestvenska L.M.** Whey Desalination Using Polymer and Inorganic Membranes: Operation Conditions. *Acta Period. Technol.* 2018. N 49. P. 103-115. DOI: 10.2298/APT1849103M.
4. **Myronchuk V.G., Zmievskiĭ Yu.G., Dzyazko Y., Rozhdestvenska L.M., Zakharov V., Bildyukevich A.** Electrodialytic whey Demineralization Involving Polymer-inorganic Membranes, Anion Exchange Resin and Graphene-containing Composite. *Acta Period. Technol.* 2019. N 50. P. 163-171. DOI: 10.2298/APT1950163M.
5. **Lazarev S.I., Kovaleva O.A., Popov R.V., Kovalev S.V., Ignantov N.N.** Electromembrane Purification of Waste Water of Chemical Production from Ions Cr^{6+} , Zn^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- . *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2018. V. 61. N 4-5. P. 119-125 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5602.
6. **Temershin D.D., Gavrilo S.V., Sidorov Yu.D., Kanarskiĭ A.V.** The use of electrolyzers and electrodiyzers in the food industry. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2015. V. 18. N 3. P. 110-115 (in Russian).
7. **Vasilenko P.A., Utin S.V., Zabolotskiĭ V.I., Lebedev K.A.** Mathematical model of the softened water pH correction pro-

8. **Быковский Н.А., Пучкова Л.Н., Фанакова Н.Н.** Переработка дигидрохлорида этилендиамина в непроточном электродиализаторе с монополярными и биполярными мембранами. *Фундаментал. исслед.* 2018. № 1. С. 7-11.
9. **Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Василенко П.А., Кузьякина М.В.** Математическое моделирование вихревых структур при электроконвекции в канале ячейки электродиализатора на модельных мембранах с двумя проводящими участками. *Эколог. вестн. науч. центров ЧЭС.* 2019. Т. 16. № 1. С. 73–82. DOI: 10.31429/vestnik-16-1-73-82.
10. **Письменский А.В., Белашова Е.Д., Уртенев М.А.Х., Коваленко А.В.** Нестационарная 2D модель гравитационной конвекции при электродиализе амфолит-содержащих растворов. *Науч. журн. КубГАУ.* 2016. № 123(09). С. 1696-1710. DOI: 10.21515/1990-4665-123-116.
11. **Яцев А.М., Акберова Э.М., Голева Е.А., Васильева В.И., Малыхин М.Д.** Диагностика изменений микроструктуры поверхности и объема сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе сильноминерализованных природных вод. *Сорбц. и хроматограф. процессы.* 2017. Т. 17. № 2. С. 313-322. DOI: 10.17308/sorpchrom.2017.17/386.
12. **Акберова Э.М., Яцев А.М., Голева Е.А., Васильева В.И.** Осадкообразование на анионообменной мембране МА-40 при электродиализе сильноминерализованных природных вод. *Конденсир. среды и межфаз. границы.* 2017. Т. 19. № 3. С. 452- 463.
13. **Дариенко О.Л.** Совершенствование процессов очистки газов тепловых электростанций от диоксида серы с применением электродиализной технологии. *Вестн. Донбасс. нац. акад. строит. и архит.* 2017. № 5(127). С. 55-61.
14. **Акберова Э.М., Васильева В.И., Смагин М.А., Костылев Д.В.** Физико-химические и селективные свойства гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 после электродиализа природных вод. *Сорбц. и хроматограф. процессы.* 2019. Т. 19. № 4. С. 434-442. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/781.
15. **Цыгурина К.А., Рыбалкина О.А., Мельникова Е.Д., Письменская Н.Д.** Суммарные и парциальные вольтамперные характеристики анионообменных мембран в растворах NaCl и NaH₂PO₄. *Конденсир. среды и межфаз. границы.* 2017. Т. 19. № 4. С. 585-595.
16. **Васильева В.И., Акберова Э.М., Голева Е.А., Яцев А.М., Цхай А.А.** Изменение микроструктуры и эксплуатационных характеристик сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе природных вод. *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. иссл.* 2017. № 4. С. 49-56. DOI: 10.7868/S0207352817040199.
17. **Головашин В.Л., Лазарев С.И., Лавренченко А.А.** Исследование кинетических коэффициентов электроультрафильтрационного разделения промышленных растворов биохимических производств. *Вестн. Тамбов. гос. техн. ун-та.* 2014. Т. 20. № 1. С. 86-94.
18. **Kovaleva O.A., Kovalev S.V.** Separation of Molasses Distillery Slop on UFM-50®, UPM-50M®, OPMN-P®, and OFAM-K® Porous Membranes. *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 542–551. DOI: 10.1134/S0965544117060044.
19. **Васильева В.И., Жильцова А.В., Акберова Э.М., Фатаева А.И.** Влияние неоднородности поверхности на вольтамперные характеристики гетерогенных ионообменных мембран. *Конденсир. среды и межфаз. границы.* 2014. Т. 16. № 3. С. 257-261.
20. **Колзунова Л.Г.** Баромембранные процессы разделения: задачи и проблемы. *Вестн. ДВО РАН.* 2006. № 5. С. 65-76.
21. **Рябчиков Б.Е.** Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования М.: ДеЛи принт. 2004. 328 с.
8. **Bykovsky N.A., Puchkova L.N., Fanakova N.N.** Processing of ethylenediamine dihydrochloride in a non-flowing electrodialyzer with monopolar and bipolar membranes. *Fundamental. Issled.* 2018. N 1. P. 7-11 (in Russian). DOI: 10.21515/1990-4665-126-002.
9. **Zabolotskiy V.I., Lebedev K.A., Vasilenko P.A., Kuzyakina M.V.** Mathematical modeling of vortex structures during electroconvection in the channel of an electrodialyzer cell on model membranes with two conducting sections. *Ekolog. Vestn. Nauch. Tsentrov ChES.* 2019. V. 16. N 1. P. 73–82 (in Russian). DOI: 10.31429/vestnik-16-1-73-82.
10. **Pismensky A.V., Belashova E.D., Urtenov M.A.Kh., Kovalenko A.V.** Non-stationary 2D model of gravitational convection in electrodiagnosis of ampholyte-containing solutions. *Nauch. Zhurn. KubGAU.* 2016. N 123 (09). P. 1696-1710 (in Russian). DOI: 10.21515/1990-4665-123-116.
11. **Yatsev A.M., Akberova E.M., Goleva E.A., Vasilieva V.I., Malykhin M.D.** Diagnostics of changes in the surface microstructure and volume of the MK-40 sulfonic cation exchange membrane during electrodiagnosis of highly mineralized natural waters. *Sorbts.Khromatograf. Protssessy.* 2017.V. 17. N 2. P. 313-322 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2017.17/386.
12. **Akberova E.M., Yatsev A.M., Goleva E.A., Vasilyeva V.I.** Sedimentation on the MA-40 anion-exchange membrane during electrodiagnosis of highly mineralized natural waters. *Kondensir. Sredy Mezhfazn. Granitsy.* 2017. V. 19. N 3. P. 452-463 (in Russian).
13. **Darienko O.L.** Improving the processes of cleaning gases from thermal power plants from sulfur dioxide using electrodiagnosis technology. *Vestn. Donbass. Nats. Akad. Stroit. Arkhitekt.* 2017. N 5 (127). P. 55-61 (in Russian).
14. **Akberova E.M., Vasilyeva V.I., Smagin M.A., Kostylev D.V.** Physicochemical and selective properties of heterogeneous ion-exchange membranes MK-40 and MA-40 after electrodiagnosis of natural waters. *Sorbts.Khromatograf. Protssessy.* 2019. V. 19. N 4. P. 434-442 (in Russian). DOI:10.17308/sorpchrom.2019.19/781.
15. **Tsygurina K.A., Rybalkina O.A., Melnikova E.D., Pismenskaya N.D.** Total and partial current-voltage characteristics of anion-exchange membranes in NaCl and NaH₂PO₄ solutions. *Kondensir. Sredy Mezhfazn. Granitsy.* 2017. V. 19. N 4. P. 585-595 (in Russian).
16. **Vasilyeva V.I., Akberova E.M., Goleva E.A., Yatsev A.M., Tskhai A.A.** Changes in the microstructure and performance characteristics of the MK-40 sulfonic cation exchange membrane during electrodiagnosis of natural waters. *Poverkhnost'. Rentgen., Sinkhrotron. Neytron. Issl.* 2017. N 4. P. 49-56 (in Russian). DOI: 10.7868/S0207352817040199.
17. **Golovashin V.L., Lazarev S.I., Lavrenchenko A.A.** Study of kinetic coefficients of electro-ultrafiltration separation of industrial solutions of biochemical industries. *Vestn. Tambov. Gos. Un-ta.* 2014. V. 20. N 1. P. 86-94 (in Russian).
18. **Kovaleva O.A., Kovalev S.V.** Separation of Molasses Distillery Slop on UFM-50®, UPM-50M®, OPMN-P®, and OFAM-K® Porous Membranes. *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 542–551. DOI: 10.1134/S0965544117060044.
19. **Vasilyeva V.I., Zhiltsova A.V., Akberova E.M., Fataeva A.I.** Influence of surface inhomogeneity on the current-voltage characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes. *Kondensir. Sredy Mezhfazn. Granitsy.* 2014. V. 16. N 3. P. 257-261 (in Russian).
20. **Kolzunova L.G.** Baromembrane separation processes: tasks and problems. *Vestn. DVO RAN.* 2006. N 5. P. 65-76 (in Russian).
21. **Ryabchikov B.E.** Modern methods of water preparation for industrial and domestic use. М.: DeLi print. 2004. 328 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 11.03.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 16.06.2021