

## ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МА-41П В КАМЕРЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАЗБАВЛЕННЫХ ИМИТАТОВ ПЛАСТОВЫХ ВОД

© 2022 г. Д. Ю. Бутыльский<sup>а</sup>, \*, В. А. Троицкий<sup>а</sup>, А. С. Скударнова<sup>а</sup>, М. В. Шарафан<sup>а</sup>

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

\*e-mail: d\_butylskii@bk.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 05.06.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Представлены результаты исследования осцилляций на хронопотенциограммах при осадкообразовании на поверхности анионообменной мембраны МА-41П, обращенной в камеру концентрирования электродиализатора, при переработке разбавленных пластовых вод аналогичных по составу природным рассолам, попутно добываемым на газонефтяных месторождениях Ангаро-Ленского бассейна. Если в растворе присутствуют ионы  $Mg^{2+}$ , на поверхности мембраны МА-41П преимущественно образуется пористый  $Mg(OH)_2$ , несмотря на избыточное содержание  $Ca^{2+}$  и достаточное количество  $HCO_3^-$  в растворе. При отсутствии ионов  $Mg^{2+}$  в растворе на поверхности мембраны осаждается  $CaCO_3$ . При осадкообразовании на хронопотенциограммах мембраны МА-41П регистрируется увеличение амплитуды и периода осцилляций скачка потенциала,  $\Delta\phi$ , с 5 мВ и в среднем 5–10 с, обусловленных развитием равновесной электроконвекции, до 50 мВ и 430 с соответственно. Установлено, что амплитуда и период осцилляций скачка потенциала, а также значения рН концентрации могут служить сигналом для принятия мер по промывке и регенерации ионообменных мембран при электродиализной переработке разбавленных растворов пластовых вод.

**Ключевые слова:** электродиализ, осадкообразование, анионообменная мембрана, генерация  $H^+/OH^-$ -ионов

**DOI:** 10.31857/S2218117222050030

### ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ (ЭД) является важной и распространенной технологией очистки воды и разделения компонентов, но по частоте использования сильно уступает обратному осмосу [1, 2]. В промышленных масштабах ЭД обычно применяется в составе высокопроизводительных комбинированных технологических схем для рекуперации компонентов сточных или технических вод, очистки пресных вод, концентрирования рассолов обратного осмоса, селективного разделения ионов и т.д. [3–7]. В общем случае – для переработки растворов с содержанием солей до 2.5–3.0 г/л.

Информация об использовании ЭД для переработки более концентрированных растворов достаточно скудна, однако в данной области тоже имеются успехи. Технология ЭД также позволяет опреснять растворы с солесодержанием до 15 г/л, но при этом заметно снижается эффективность очистки, а энергопотребление растет [1]. Несмотря

на это электродиализ успешно применяется для извлечения ценных компонентов из шахтных, пластовых и морских вод [8–10]. Конечно, в данном случае целесообразно использовать частные виды ЭД – селективный электродиализ и метатезисный электродиализ [11–13], которые позволяют избежать осаждения на мембранах труднорастворимых солей, таких как  $CaCO_3$ ,  $CaSO_4$  и  $BaSO_4$ , почти всегда присутствующих в солоноватых водах в концентрациях близких к пределу растворимости.

Согласно [14], осадкообразование карбоната и сульфата кальция в электро- и баромембранных устройствах является наиболее изученным. Однако в случае использования ЭД есть риск образования и других труднорастворимых солей –  $Mg(OH)_2$  и  $Ca(OH)_2$  [8]. При переработке растворов с высоким содержанием  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  осадкообразование особенно интенсивно протекает в камерах концентрирования, где ионные концентрации компонентов малорастворимых соединений достига-

ют пороговых значений растворимости, а в результате каталитической реакции генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов с участием фиксированных групп ионообменных мембран значение рН концентрированного раствора становится высоким. Осадок в концентрате образуется как на катионообменной мембране [15], поставляющей в эту камеру  $H^+$  ионы, так и на анионообменной [8, 16], генерирующей ионы  $OH^-$ .

Однако в недавних работах [16, 17] было показано, что при электродиализной переработке сложных по составу растворов образование осадка происходит не только в камерах концентрирования, но и в камерах обессоливания. При этом ионы  $H^+$ , генерируемые на анионообменной мембране, создают “протонный барьер”, предотвращающий осаждение минералов на ее поверхности [18]. Хотя осадкообразование в камере обессоливания протекает менее интенсивно, чем в камере концентрирования [15], его влияние на электрохимические характеристики катионообменной мембраны может быть значительным. Доля проводящей поверхности снижается из-за ее экранирования осадком, что может приводить как к снижению, так и к увеличению предельной плотности тока [19, 20].

В долгосрочной перспективе осадкообразование внутри и на поверхности мембран приводит к снижению их проницаемости, сокращает срок службы, а также увеличивает энергопотребление и стоимость конечного продукта, главным образом за счет операций промывки электродиализатора и необходимости замены мембран [21, 22]. В промышленном электродиализе для предотвращения образования осадков перерабатываемые растворы предварительно избавляют от многозарядных ионов [23], вводят комплексообразователи [24, 25] и ингибиторы осадкообразования (антискалянты) [26, 27] непосредственно в процессе переработки или на стадии предподготовки растворов [28]. Однако дозируемые химические вещества неизбежно увеличивают эксплуатационные расходы и сорбируются на мембранах, отравляя их [29].

В последние годы в области электродиализа значительное внимание сосредоточено на применении режимов пульсирующего электрического поля, которые позволяют снизить концентрационную поляризацию [30, 31] и, как следствие, снизить скорость генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на границе мембрана/обедненный раствор [32]. А в недавнем исследовании авторами статьи был предложен способ модификации коммерческих мембран для увеличения их устойчивости к осадкообразованию благодаря низкой каталитической активности четвертичных аминогрупп, закрепляемых на поверхности [33].

Ранее в литературе отмечалось [17, 34], что при осадкообразовании в электромембранных систе-

мах наблюдается не только закономерное увеличение электрического сопротивления мембран, но и увеличение периода и амплитуды осцилляций скачка потенциала при их регистрации у конкретной мембраны (электроды сравнения подводятся с обеих сторон исследуемой мембраны). Однако подобные осцилляции также могут быть свидетельством развития электроконвекции, вызванной электрической и/или геометрической неоднородностями поверхности мембран [35, 36] или влиянием природы электролита (степени гидратации противоиона) [37, 38].

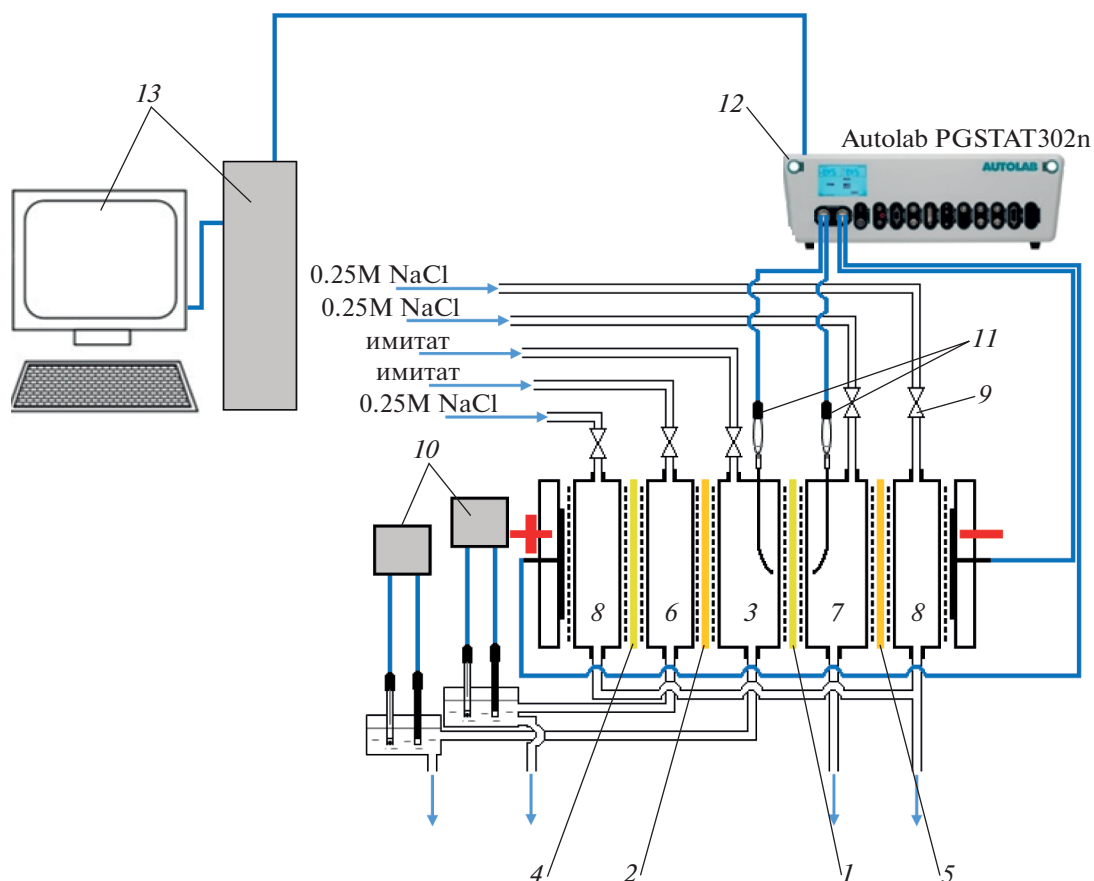
В данной работе изучены хронопотенциограммы гетерогенной анионообменной мембраны МА-41П в процессе осадкообразования на ее поверхности при переработке разбавленных имитатов пластовых вод Ангаро-Ленского бассейна, прошедших предварительную подготовку с целью снижения общего солевого содержания и жесткости. Целью настоящей работы является совместное определение влияния состава растворов на состав осадка на поверхности анионообменной мембраны, характер осцилляций скачка потенциала на ее хронопотенциограммах и рН концентрата.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была выбрана гетерогенная анионообменная мембрана МА-41П, произведенная ООО “Щекиноазот” (Россия). Мембрана является композитной (состоит из измельченных частиц анионообменной смолы АВ-17, полиэтилена низкого давления и армирующей сетки) и производится методом горячего прессования так же, как и более известная мембрана МА-41. Основным отличием является низкое содержание дивинилбензола в частицах смолы АВ-17 (2%), используемой при производстве МА-41П, по сравнению с мембраной МА-41 (8%). Это определяет ее высокую пористость и, как следствие, отличие в электрохимических характеристиках. Гетерогенная катионообменная мембрана МК-40 (ООО “Щекиноазот”, Россия) использовалась в качестве вспомогательной для комплектации камеры обессоливания и концентрирования электродиализатора.

Проточная лабораторная электродиализная ячейка (рис. 1) использовалась для исследования кинетики осадкообразования на поверхности анионообменной мембраны, обращенной в камеру концентрирования.

Анионообменная мембрана МА-41П (1) с катионообменной мембраной МК-40 (2) формируют камеру концентрирования (3). Дополнительные образцы мембраны МА-41П (4) и МК-40 (5) используются для отделения камер обессоливания (6) и (7) от электродных камер (8). Рабочая область исследуемой анионообменной мембраны



**Рис. 1.** Схематическое изображение лабораторной электродиализной ячейки для исследования кинетики осадкообразования на анионообменной мембране МА-41П. 1 – анионообменная мембрана МА-41П; 2 – катионообменная мембрана МК-40; 3 – камера концентрирования; 4 – МА-41П; 5 – МК-40; 6, 7 – камеры обессоливания; 8 – электродные камеры; 9 – регулирующие краны; 10 – рН-электроды и датчики электропроводности, подключенные к рН-метрам Эксперт-001 и кондуктометрам Эксперт-002; 11 – Ag/AgCl электроды; 12 – потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT 302N; 13 – компьютер.

составляет  $2 \times 2 \text{ см}^2$ . Через все камеры растворы прокачиваются в циркуляционном режиме: через камеру концентрирования (3) – раствор имитата, как и через камеру обессоливания (6); через камеру обессоливания (7) – раствор 0.25 М хлорида натрия, как и через электродные камеры (8). Линейная скорость протока во всех камерах составляет  $\approx 0.4 \text{ см с}^{-1}$  и задается регулируемыми кранами (9). На выходе из камеры концентрирования (3) и камеры обессоливания (7) состав раствора контролируется комбинированными рН-электродами и датчиками электропроводности, подключенными к рН-метрам Эксперт-001 и кондуктометрам Эксперт-002 (Эксперт-Эконикс, Россия) (10). Растворы на выходе из камер электродиализной ячейки попадают в соответствующие емкости, откуда многоканальным перистальтическим насосом Heidolph PD 5001 снова подаются на вход ячейки.

Хлорид-серебряные электроды сравнения (11) подключены к капиллярам Луггина, встроенным по

обе стороны от исследуемой мембраны МА-41П (1) на расстоянии около 0.8 мм от ее поверхности (в камере концентрирования (3) и в камере обессоливания (7)). Они используются для регистрации электрохимических характеристик исследуемой анионообменной мембраны МА-41П (1) потенциостатом-гальваностатом Autolab PGSTAT 302N (12) через ПО на компьютере (13).

В качестве раствора-имитата аналогичного по составу природным рассолам (пластовым водам), попутно добываемым на газонефтяных месторождениях Ангаро-Ленского бассейна, использовались поочередно две смеси, химический состав которых представлен в табл. 1.

Выбор состава перерабатываемых растворов-имитатов обусловлен интересом к извлечению лития, присутствующего в достаточной высокой концентрации в водах Ангаро-Ленского бассейна. Особенно большим содержанием лития (до 0.5 г/л) характеризуются пластовые рассолы Знаменского газового месторождения, Иркутская

**Таблица 1.** Состав перерабатываемых имитатов

Состав	Тип раствора		
	природный рассол из Ангаро-Ленского бассейна*	имитат 1	имитат 2
Li <sup>+</sup>	0.5 г/л	0.25 г/л	0.25 г/л
Na <sup>+</sup>	2.3 г/л	1.15 г/л	1.15 г/л
K <sup>+</sup>	5.0 г/л	2.5 г/л	2.5 г/л
Ca <sup>2+</sup>	150.0 г/л	1.5 г/л	2.0 г/л
Mg <sup>2+</sup>	30.0 г/л	0.3 г/л	–
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.18 г/л [39]	0.0043 г/л	0.034 г/л
Cl <sup>-</sup>	420.0 г/л [39]	8.86 г/л	8.86 г/л
Общее солесодержание	608.0 г/л	14.56 г/л	14.79 г/л
pH	2–4.5	3.9	3.9

\* Химический состав варьируется в зависимости от места отбора проб. В данном случае представлены результаты определения элементов металлов методом АЭС с ИСП в пробе природного рассола с региона Знаменского газового месторождения.

область [39, 40]. По результатам анализа проб воды из этого региона методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС с ИСП) установлен состав рассола, представленный в табл. 1, что согласуется с литературными данными [39, 40]. Кроме того, известно, что природные воды из этого региона могут содержать до 0.18 г/л HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и до 420 г/л Cl<sup>-</sup>, а общая минерализация может достигать до 600 г/л [39–41].

Переработка подобных природных вод методом электродиализа обычно проводится после их подготовки методами гидрометаллургии и/или баромембранными методами (обратный осмос, нанофильтрация и т.д.), которые позволяют снизить концентрацию Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> более чем на 98%. Однако в случае использования баромембранных методов, например, нанофильтрации, содержание однозарядных ионов также может снижаться до 40–50% [23]. В соответствии с этим был подобран состав раствора-имитата 1. Имитат 2 отличается отсутствием ионов магния, увеличенной концентрацией ионов кальция, и большой концентрацией гидрокарбонат ионов, в связи с тем, что природные рассолы обладают большим многообразием состава. Причины выбора состава имитата 2 следуют из результатов испытания мембраны МА-41П в имитате 1 и обсуждаются в следующем разделе.

Морфологию и элементный состав осадка на поверхности анионообменных мембран исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием оборудования JEOL JSM-7500F (Jeol, Япония) с приставкой для рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа INCA X-sight (Oxford Instruments, Великобритания). Химический состав осадка на поверхности

мембран исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Germany).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Скорость осадкообразования на поверхности ионообменных мембран сильно зависит от компонентного состава перерабатываемого раствора и его значения pH, которое меняется в процессе электродиализной переработки [8, 42–45]. Основным источником H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> ионов в электро-мембранной системе является каталитическая реакция, протекающая с участием фиксированных групп ионообменных мембран на межфазной границе со стороны камеры обессоливания. Скорость образования ионов H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> на анионообменной мембране (АОМ), содержащей аминогруппы, часто выше, чем на сульфокислотной катионообменной мембране (КОМ) [46–48]. Четвертичные аминогруппы обладают практически нулевой каталитической активностью, в то время как присутствие на поверхности анионообменных мембран третичных, вторичных и первичных аминов в значительной мере интенсифицирует протекание этой каталитической реакции в сверхпредельных токовых режимах [47–50]. Таким образом, при чередовании монополярных катионо- и анионообменных мембран в многосекционных аппаратах раствор в камерах обессоливания (КО) подкисляется, а в камерах концентрирования (КК) подщелачивается (рис. 2).

При включение электрического тока положительно заряженные катионы (K<sup>+</sup>) мигрируют через КОМ к катоду, а отрицательно заряженные анионы (A<sup>-</sup>) – через АОМ к аноду. Концентрация

ионов возрастает в камере концентрирования с течением времени, где раствор подщелачивается, и при переработке многокомпонентных растворов, содержащих многозарядные ионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и т.д.), возрастает риск осадкообразования.

На рис. 3 представлена хронопотенциограмма мембраны МА-41П в растворе-имитате 1 в сверхпредельном токовом режиме при  $1.25 i_{\text{lim}}$  (где  $i_{\text{lim}}$  – предельная плотность тока, определенная по вольтамперной характеристике). Следует заметить, что в данной работе намеренно использовались сверхпредельные токовые режимы при эксплуатации мембран в растворах-имитатах, чтобы ускорить процесс осадкообразования. В промышленности обычно используются более мягкие условия электродиализа для снижения энергозатрат и избегания нежелательных процессов. Как было показано ранее, при данной плотности тока на мембране МА-41П уже активно протекает реакция генерации  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  ионов [51]. Процесс концентрирования был остановлен спустя почти 6 ч, т. к. вся поверхность мембраны МА-41П, обращенная в камеру концентрирования, была покрыта осадком (рис. 4а, 4б).

Сопротивление мембраны МА-41П (судя по скачку потенциала,  $\Delta\phi$ , при постоянном задаваемом токе) растет практически сразу после включения тока. На хронопотенциограммах наблюдаются осцилляции скачка потенциала,  $\Delta\phi$ , период и амплитуда которых меняется после 2 ч эксплуатации мембраны. В первый час амплитуда осцилляций в среднем не превышает 5 мВ. Ранее в литературе отмечалось, что к подобным осцилляциям  $\Delta\phi$  приводит развитие равновесной электроконвекции, протекание которой в данном случае обусловлено неоднородностями на поверхности исследуемой мембраны МА-41П (рис. 4а) [52]. Затем амплитуда осцилляций возрастает до 50 мВ; регистрируется повторяющийся период колебаний  $\Delta\phi$ , составляющий примерно 430 с. При этом небольшие осцилляции до 5 мВ после 2 ч также присутствуют на хронопотенциограммах, что характеризует совместное протекание электроконвекции и осадкообразования. Это означает, что электроконвективные вихри не исчезают даже после образования отложений на поверхности мембраны, что указывает на то, что область пространственного заряда все еще остается протяженной. Схожие результаты были получены в работе [34] во время осаждения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  на гомогенной катионообменной мембране Nafion 117. Было установлено, что развитие электроконвекции приводит к подавлению каталитической генерации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , что в конечном счете ведет к образованию пористого слоя осадка. Однако из литературы известно, что кинетика осадкообразования на гетерогенных и гомогенных мембра-

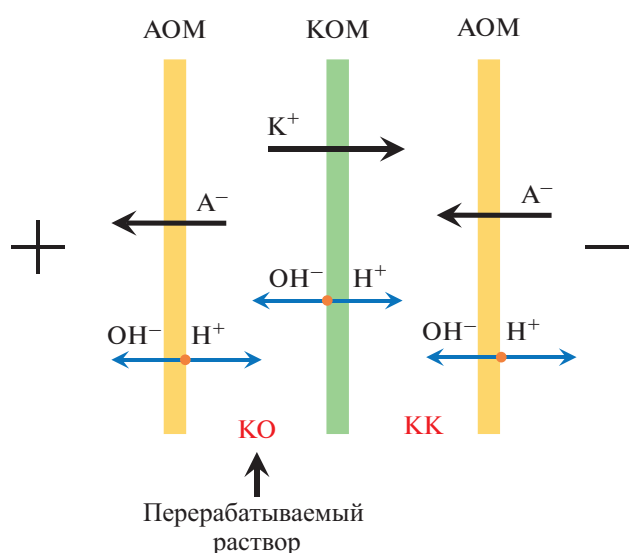


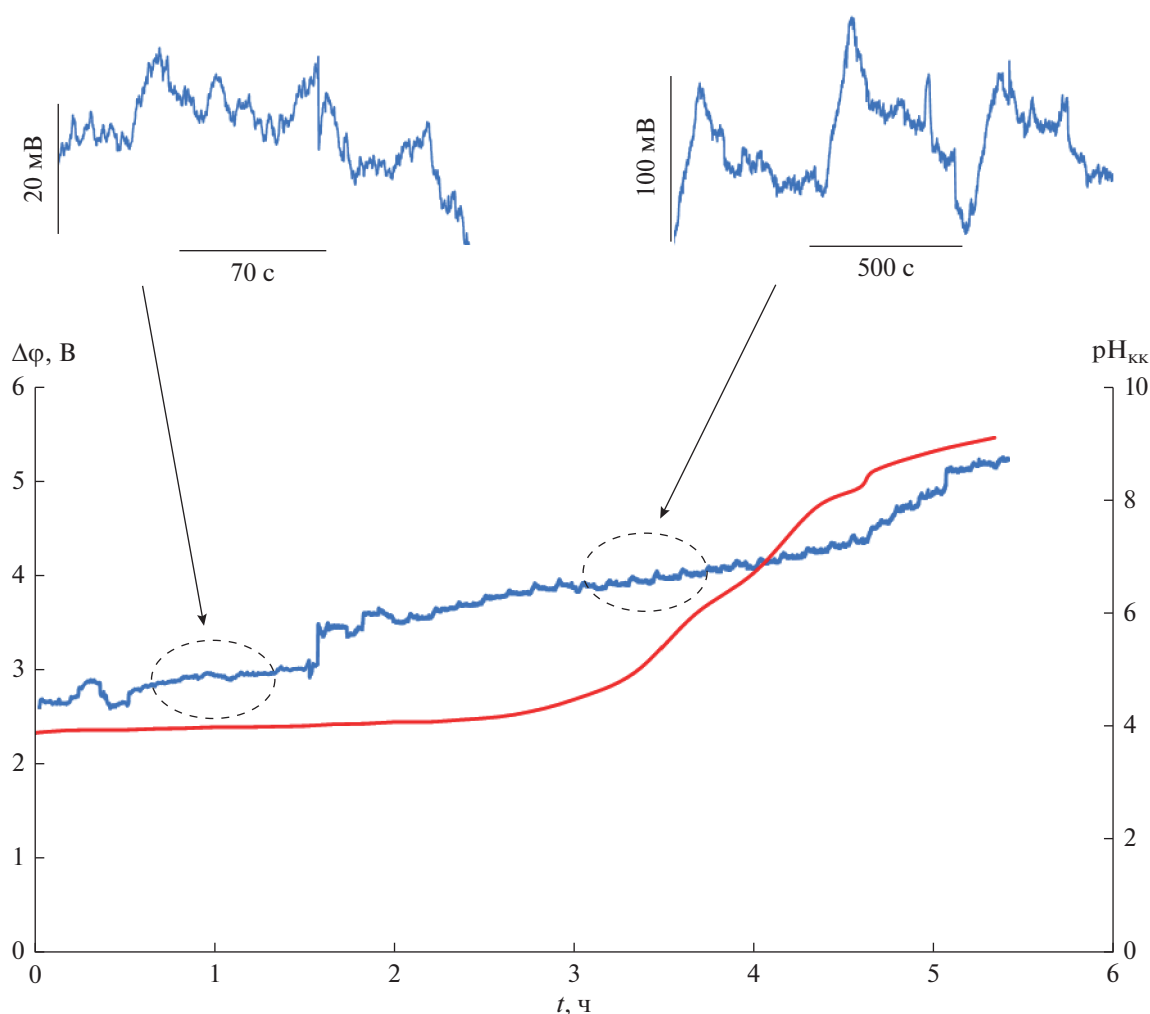
Рис. 2. Схематическое представление электродиализного разделения и генерации  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  ионов в камерах обессоливания и концентрирования.

нах существенно отличается [44]. К тому же, генерация  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  ионов на анионообменной мембране МА-41П протекает намного интенсивнее, чем на катионообменной мембране Nafion 117 [46–48].

Установлено, что в случае МА-41П при переработке имитата 1 значение pH раствора в камере концентрирования не изменяется в первые 3 ч, несмотря на высокую каталитическую активность вторичных и третичных аминогрупп МА-41П [51]. Ионы  $\text{OH}^-$ , образовавшиеся на межфазной границе МА-41П со стороны камеры обессоливания, проходят через нее в камеру концентрирования (рис. 2), где встречаются с катионами кальция и магния, которые движутся в сторону анионообменной мембраны к катоду. Большая часть  $\text{OH}^-$  ионов расходуется в реакциях осадкообразования. При этом, судя по значениям pH концентрированного раствора в первые 3 ч, часть из них принимает участие в реакции нейтрализации, вступая во взаимодействие с  $\text{H}^+$  ионами, поступающими от катионообменной мембраны.

После эксплуатации в течение 5.5 ч на поверхности мембраны обнаружен слой осадка (рис. 4б), морфология и элементный состав которого установлены методом растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом.

Анализ солеотложений показал, что в их структуре в основном присутствует Mg (рис. 4в). Также на поверхности встречаются участки с осадками кубической формы (рис. 4г), элементный состав которых представлен совокупностью O, C, Mg и Ca; Cl присутствует в качестве второ-



**Рис. 3.** Хронопотенциграмма мембраны МА-41П в растворе-имитате 1 при  $1.25 i_{lim}$  (синяя линия) и изменение pH в камере концентрирования (красная линия).

степенного элемента, относительное процентное содержание которого не превышает 1.0% (табл. 2).

Результаты элементного анализа, форма образовавшихся отложений, а также результаты рентгенофазового анализа (рис. 5) позволяют заключить, что после эксплуатации мембраны МА-41П в имитате 1 на ее поверхности образуется  $Mg(OH)_2$  с не-

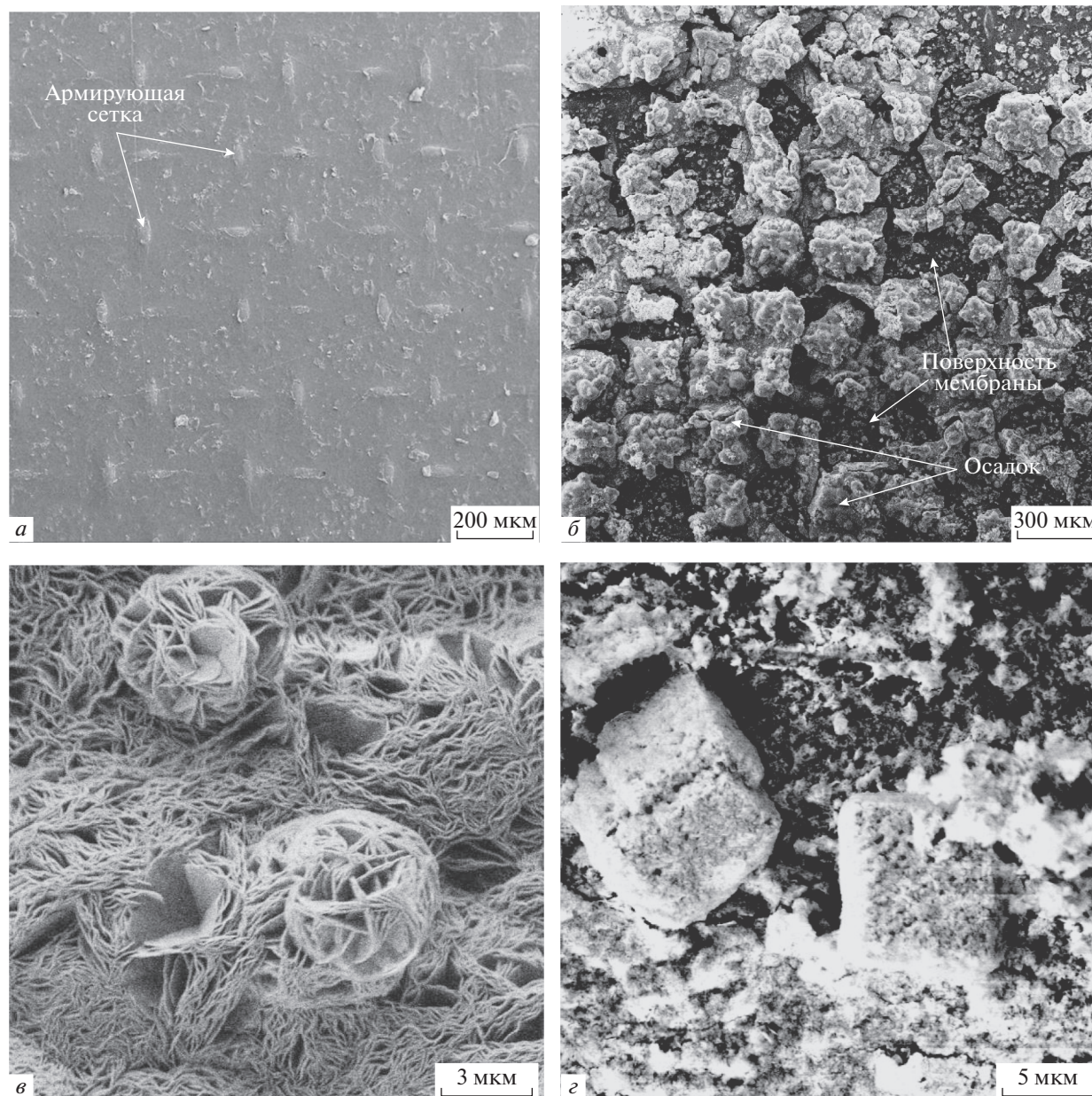
большим содержанием кубических кристаллов  $CaCO_3$ .

Из анализа ионных равновесий, представленный в виде диаграммы (рис. 6) с использованием программного комплекса Medusa/Hydra, можно заключить, что при переработке имитата 1 нерастворимый  $CaCO_3(s)$  образуется при  $pH > 8.0$ , а  $Mg(OH)_2(s)$  – при  $pH > 9.5$ . Для расчетов использовали значения констант равновесия из встроенной базы данных Hydra [53].

Такие высокие значения pH в камере концентрирования достигаются у поверхности анионообменной мембраны практически сразу после включения тока в результате реакции генерации  $H^+/OH^-$  ионов, несмотря на то, что на выходе из камеры концентрирования pH остается равным 3.9. У поверхности мембраны МА-41П в камере концентрирования формируется реакционный слой (область у поверхности АОМ, где ионов  $OH^-$

**Таблица 2.** Результаты элементного анализа (%) кристаллов осадка, образовавшихся на поверхности МА-41П

Элемент	Относительное процентное содержание, %
O	51.10
C	26.36
Mg	12.12
Ca	9.77
Cl	0.65



**Рис. 4.** РЭМ-изображение поверхности исходной мембраны МА-41П (а) и слоя осадка на поверхности мембраны спустя 5.5 ч электродиализной переработки имитата 1 (б), а также укрупненные изображения морфологии осадка, содержащего Mg (в) и Ca (г).

больше, чем  $H^+$ ), в котором концентрация ионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  выше, чем у поверхности соседней катионообменной мембраны. Карбонат-ионы определяют границу этого реакционного слоя. После того как количество карбонат-ионов уменьшается у межфазной границы МА-41П вследствие образования осадка, граница продвигается вглубь камеры концентрирования к поверхности соседней катионообменной мембраны.

Существенная задержка подщелачивания концентрированного раствора во времени и последующий резкий рост pH (рис. 3) также определяют

ся наличием карбонатов в растворе, которые на разном расстоянии от анионообменной мембраны МА-41П после включения электрического тока образуют слои внутри реакционного слоя, в которых формируются и преобладают бикарбонатная или карбонатная буферные системы в зависимости от расстояния от АОМ. Пока концентрация гидрокарбонат/карбонат ионов не снизится до критического значения в результате осадкообразования эти слои будут компенсировать  $OH^-/H^+$ , поступающие в концентрат след-

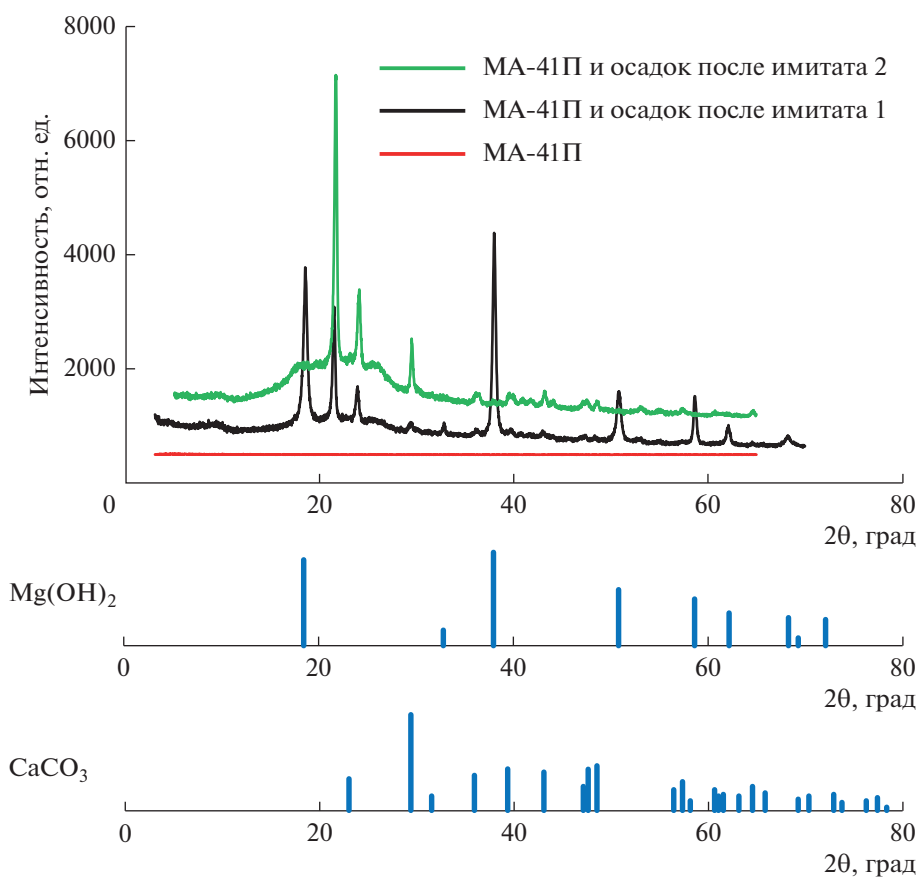


Рис. 5. Дифрактограммы мембраны МА-41П, а также ее поверхности с осадками после эксплуатации в имитате 1 и в имитате 2. Штрих-диаграммы соответствуют  $Mg(OH)_2$  (брусит) и  $CaCO_3$  (кальцит).

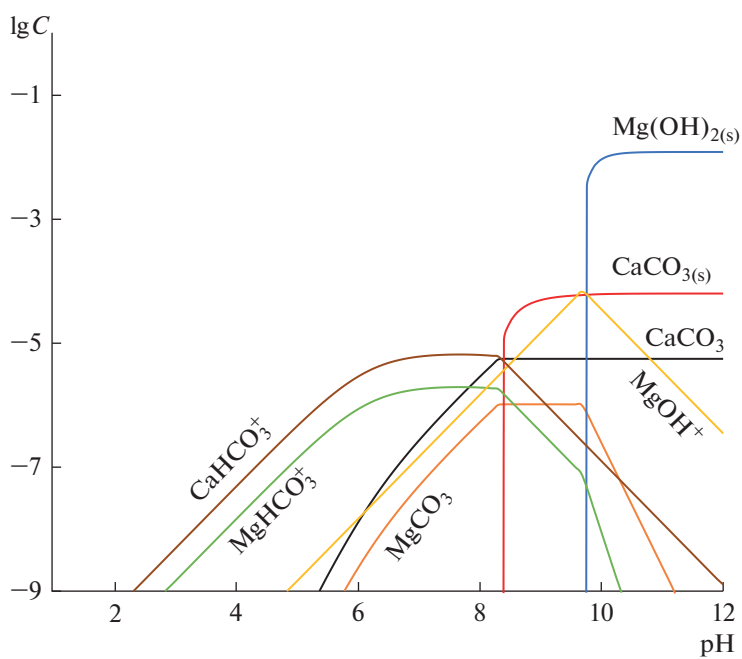


Рис. 6. Диаграмма равновесий соединений кальция и магния в растворе-имитате 1.



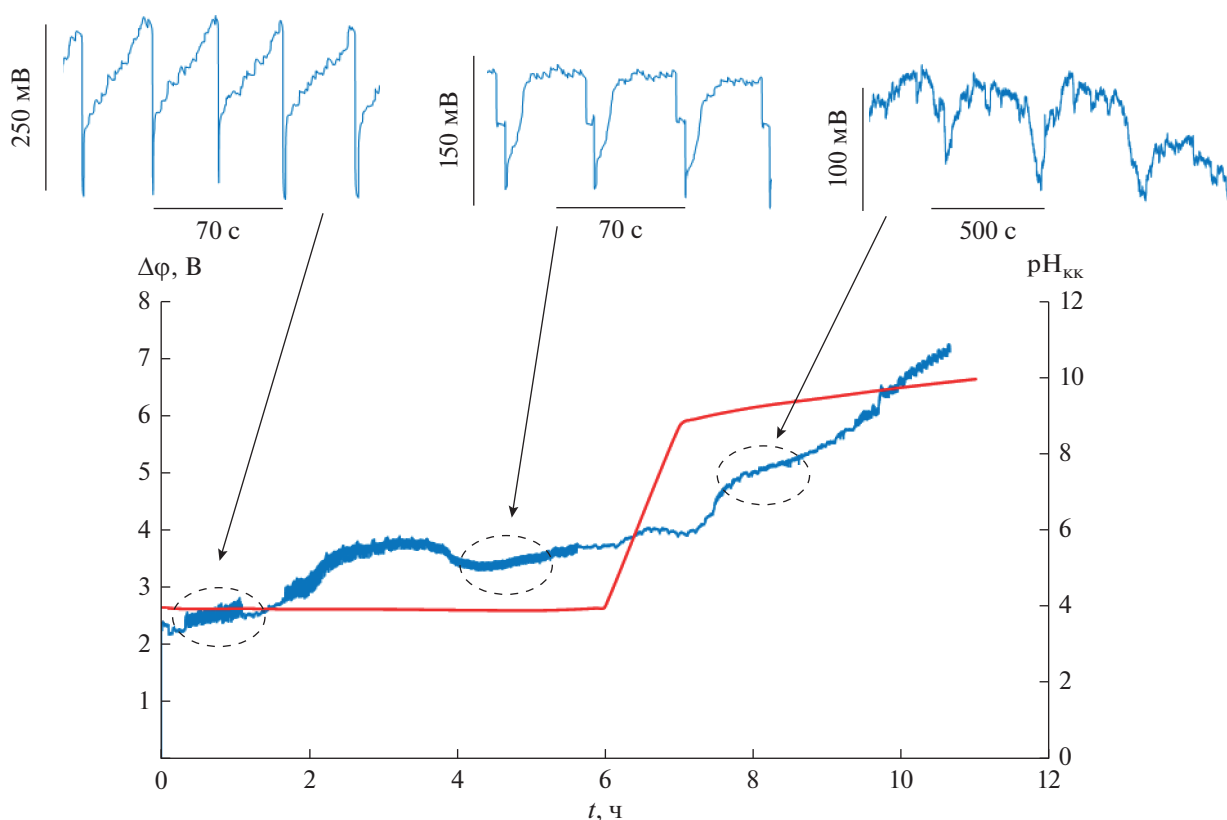


Рис. 7. Хронопотенциограмма мембраны МА-41П в растворе-имитате 2 при  $1.25 i_{lim}$  (синяя линия) и изменение рН в камере концентрирования (красная линия).

ствии каталитической реакции на КОМ и АОМ, а значение рН будет мало изменяться.

Исходя из расчетов, нерастворимый  $\text{CaCO}_3$  должен формироваться раньше других малорастворимых соединений и его количество должно быть достаточно большим внутри и на поверхности мембраны. В работе Э.М. Акберовой и соавт. [8] было установлено, что при электродиализной переработке природных вод Аральского региона осадок  $\text{CaCO}_3$  образуется преимущественно внутри анионообменной мембраны МА-40, при этом ее поверхность покрывается слоем труднорастворимых солей, в котором преобладает  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Таким образом, как и в нашем случае,  $\text{CaCO}_3$  практически не обнаруживается на поверхности анионообменной мембраны.

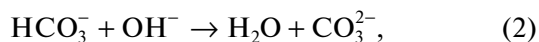
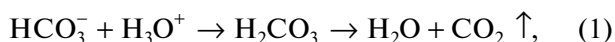
Анализ литературы позволяет заключить, что это связано с ингибированием образования  $\text{CaCO}_3$  в присутствии ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в перерабатываемом растворе [15, 54, 55]. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  сорбируются на поверхности образовавшихся кристаллов  $\text{CaCO}_3$  и встраиваются в его кристаллическую решетку, повышая растворимость. Таким образом, чем больше ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в перерабатываемом растворе, тем больше ионов  $\text{Mg}^{2+}$  обнаруживается на поверхности мембраны в составе  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

На рис. 4г можно заметить, как аморфный  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  покрывает часть  $\text{CaCO}_3$  кубической формы. Высокая пористость слоя аморфного осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на поверхности мембраны МА-41П (рис. 4е) делает ее доступной для переноса ионов. Это приводит к плавному увеличению сопротивления мембраны (рис. 3) на ранних стадиях осадкообразования вплоть до зарастания всей поверхности мембраны, затрудняя определение момента для начала ее промывки и регенерации.

Для определения влияния ионов  $\text{Mg}^{2+}$  на кинетику осадкообразования на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования были проведены измерения хронопотенциограмм данной мембраны в растворе-имитате 2 (ионы  $\text{Mg}^{2+}$  отсутствуют) при том же значении задаваемого тока, равного  $1.25 i_{lim}$  (рис. 7).

В отличие от характеристик мембраны МА-41П в растворе-имитате 1 (рис. 3), в растворе-имитате 2 (рис. 7) сопротивление мембраны растет более резко в первые 3 ч эксплуатации. На хронопотенциограмме регистрируется участки увеличения периода и амплитуды колебаний  $\Delta\phi$ . При этом рН концентрированного раствора остается стабильным (около 3.9, как задавалось в имитате) до 6 ч эксплуатации, хотя в данной камере наруша-

ется углекислотное равновесие (реакции 1 и 2), как и в случае переработки имитата 1:



Первая реакция протекает вблизи катионообменной мембраны, а вторая – вблизи анионообменной. Образовавшиеся карбонат-ионы вступают во взаимодействие с кальцием, концентрация которого высока у анионообменной мембраны (реакция 3), образуя плотный осадок на ее поверхности. Это практически сразу приводит к увеличению периода и амплитуды колебаний  $\Delta\phi$  на хронопотенциограмме (рис. 7). Амплитуда осцилляций превышает 100 мВ, а период составляет 30–35 с.

Пока в растворе достаточное количество карбонат-ионов буферная емкость реакционного слоя контролирует значение pH концентрата. После первого участка осцилляций амплитуда колебаний  $\Delta\phi$  снижается. Вероятно, это связано с уменьшением концентрации карбонат-ионов в реакционном слое у поверхности анионообменной мембраны. Затем граница реакционного слоя сдвигается, карбонат кальция снова начинает осаждаться на поверхности АОМ. Регистрируется второй участок увеличения периода и амплитуды колебаний  $\Delta\phi$ . Амплитуда осцилляций снижается до 50–60 мВ, при этом период осцилляций увеличивается в 1.5 раза по сравнению с первым участком. На хронопотенциограмме также регистрируются небольшие осцилляции с амплитудой до 5–10 мВ, характерные для электроконвекции. Уменьшение амплитуды и увеличение периода осцилляций  $\Delta\phi$  связаны со смыванием части осадка потоком циркулирующего раствора. После эксперимента часть осадка была обнаружена в гидравлической системе установки. Наличие этих участков на хронопотенциограммах может быть сигналом для начала процедуры регенерации мембран.

Спустя 6 ч, когда концентрация карбонат-ионов достигает минимального значения вследствие протекания реакций 1–3, буферная емкость реакционного слоя снижается и pH концентрированного раствора начинает резко расти. Амплитуда осцилляций снижается еще больше, а период возрастает до 400–450 с. Их значения становятся сопоставимыми со значениями аналогичных параметров в конце эксперимента при переработке имитата 1. Это говорит о стабилизации толщины слоя осадка на поверхности МА-41 в условиях прокачивания раствора.

Осадок на поверхности МА-41П становится заметен через рамку электродиализатора, выполненную из оргстекла, только спустя 11 ч эксплуа-

тации. Анализ морфологии, элементного и химического состава осадка подтвердил, что он состоит из  $\text{CaCO}_3$  (рис. 5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования электродиализатора при переработке разбавленных имитатов пластовых вод аналогичных по составу природным рассолам, попутно добываемым на газонефтяных месторождениях Ангаро-Ленского бассейна. Установлено, что в составе осадка преобладает аморфный  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с небольшим содержанием плотного  $\text{CaCO}_3$ . При осадкообразовании на хронопотенциограммах МА-41П регистрируется увеличение амплитуды и периода осцилляций скачка потенциала,  $\Delta\phi$ , с 5 мВ и в среднем 5–10 с, обусловленных развитием равновесной электроконвекции, до 50 мВ и 430 с соответственно. При этом электроконвективное перемешивание происходит параллельно с осадкообразованием, о чем свидетельствуют небольшие осцилляции до 5 мВ в составе более крупных.

При переработке растворов-имитатов, не содержащих ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , на поверхности МА-41П образуется более плотный осадок  $\text{CaCO}_3$ . Начало его формирования также приводит к увеличению периода и амплитуды колебаний скачка потенциала на хронопотенциограммах. Наблюдается снижение амплитуды осцилляций со 100–150 мВ до 30–40 мВ в процессе осадкообразования, при этом период осцилляций растет с 30–35 с до 400–450 с. Это связано со стабилизацией толщины слоя осадка на поверхности мембраны в условиях циркуляции раствора.

Благодаря наличию карбонатов в имитатах, раствор в камере концентрирования электродиализатора в сверхпредельном токовом режиме не подщелачивается с первых минут процесса, как это происходит в бинарных электролитах. Карбонаты на разном расстоянии от поверхности анионообменной мембраны МА-41П после включения электрического тока образуют слои внутри реакционного слоя, в которых формируются и преобладают бикарбонатная или карбонатная буферные системы. Пока концентрация гидрокарбонат/карбонат ионов не снизится до критического значения в результате осадкообразования эти слои будут компенсировать  $\text{OH}^-/\text{H}^+$ , поступающие в концентрат вследствие каталитической реакции на КОМ и АОМ, а значение pH будет изменяться мало. При уменьшении концентрации карбонат-ионов в растворе граница реакционного слоя смещается вглубь камеры концентрирования в сторону катионообменной мембраны, что приводит к резкому увеличению значения pH

концентра. Это, как и увеличение периода и амплитуды колебаний скачка потенциала на хронопотенциограммах, может служить сигналом для принятия мер по промывке и регенерации ионообменных мембран.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование образцов мембран методом растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным энергодисперсионным анализом было выполнено с использованием оборудования ЦКП НОЦ “Диагностика структуры и свойств наноматериалов”, исследование состава осадка проведено с использованием оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” ФГБОУ ВО “КубГУ”.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, РФФ, проект № 20-79-00145.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burn S., Hoang M., Zarzo D., Olewniak F., Campos E., Bolto B., Barron O.* // *Desalination*. 2015. V. 364. P. 2–16.
2. *Xu T., Huang C.* // *AIChE J.* 2008. V. 54. № 12. P. 3147–3159.
3. *Li C., Ramasamy D.L., Sillanpää M., Repo E.* // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 254. P. 117442.
4. *Апель П.Ю., Велizarов С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106. [*Apel P.Yu., Velizarov S., Volkov A.V., Eliseeva T.V., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Popov K.I., Yaroslavtsev A.B.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2022. V. 4. № 2. P. 69–92.]
5. *Arana Juve J.-M., Christensen F.M.S., Wang Y., Wei Z.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 435. P. 134857.
6. *Doornbusch G.J., Tedesco M., Post J.W., Borneman Z., Nijmeijer K.* // *Desalination*. 2019. V. 464. P. 105–114.
7. *Melnikov S., Loza S., Sharafan M., Zabolotskiy V.* // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 157. P. 179–191.
8. *Акберова Э.М., Яцев А.М., Голева Е.А., Васильева В.И.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. № 3. С. 452–463. [*Akberova E.M., Yatsev A.M., Goleva E.A., Vasil'eva V.I.* // *Kondens. Sredy Mezhfaz. Gran.* 2017. V. 19. № 3. P. 452–463.]
9. *Buzzi D.C., Viegas L.S., Rodrigues M.A.S., Bernardes A.M., Tenório J.A.S.* // *Miner. Eng.* 2013. V. 40. P. 82–89.
10. *Galama A.H., Daubaras G., Burheim O.S., Rijnaarts H.H.M., Post J.W.* // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 452. P. 219–228.
11. *Bond R., Batchelor B., Davis T., Klayman B.* // *Florida water Resour. J.* 2011. V. 63. № 7. P. 36–44.
12. *Rottiers T., Van der Bruggen B., Pinoy L.* // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 541. P. 550–557.
13. *Tran A.T.K., Zhang Y., Lin J., Mondal P., Ye W., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B.* // *Sep. Purif. Technol.* 2015. V. 141. P. 38–47.
14. *Magara Y., Kawasaki M., Sekino M., Yamamura H.* // *Water Sci. Technol.* 2000. V. 41. № 10–11. P. 1–8.
15. *Cifuentes-Araya N., Pourcelly G., Bazinet L.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 372. № 1. P. 217–230.
16. *Casademont C., Farias M., Pourcelly G., Bazinet L.* // *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 325. № 2. P. 570–579.
17. *Andreeva M.A., Gil V.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Kononenko N.A., Larchet C., Grande D., Nikonenko V.V.* // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 549. P. 129–140.
18. *Cifuentes-Araya N., Pourcelly G., Bazinet L.* // *J. Memb. Sci.* 2013. Vol. 447. P. 433–441.
19. *Belashova E., Mikhaylin S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 189. P. 441–448.
20. *Небавская К.А., Бутыльский Д.Ю., Мороз И.А., Небавский А.В., Письменская Н.Д., Никоненко В.В.* // Мембраны и Мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 4. С. 261–271. [*Nebavskaya K.A., Butylskii D.Y., Moroz I.A., Nebavsky A.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // *Petroleum Chemistry*. 2018. V. 58. № 9. P. 780–789.]
21. *Первов А.Г., Чухин В.А., Михайлин А.В.* Расчет, проектирование и применение электродиализных (электромембранных) установок по деминерализации воды. М.: МИСИ-МГСУ, 2012. 87 с.
22. *Ankolya D., Mudgal A., Sinha M.K., Davies P., Licon E., Alegre R.R., Patel V., Patel J.* // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 319. P. 128686.
23. *Zhang Y.-F., Liu L., Du J., Fu R., Van der Bruggen B., Zhang Y.* // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 523. P. 385–393.
24. *Gmar S., Chagnes A.* // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 189. P. 105124.
25. *Barros K.S., Scarazzato T., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R.* // *Membranes (Basel)*. 2020. V. 10. № 4. P. 69.
26. *Elmidaoui A., Menkouchi Sahli M.A., Tahaikt M., Chay L., Taky M., Elmghari M., Hafsi M.* // *Desalination*. 2003. V. 153. № 1–3. P. 389–397.
27. *Hanrahan C., Karimi L., Ghassemi A., Sharbat A.* // *Desalin. Water Treat.* 2016. V. 57. № 24. P. 11029–11039.
28. *Pramanik B.K., Gao Y., Fan L., Roddick F.A., Liu Z.* // *Desalination*. 2017. V. 404. P. 224–229.
29. *Allison R.P.* // *Desalination*. 1995. V. 103. № 1–2. P. 11–18.
30. *Mikhaylin S., Nikonenko V., Pourcelly G., Bazinet L.* // *J. Memb. Sci. Elsevier*. 2014. V. 468. P. 389–399.
31. *Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. № 4. P. 797.
32. *Malek P., Ortiz J.M., Richards B.S., Schäfer A.I.* // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 435. P. 99–109.
33. *Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Sharafan M.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // *Desalination*. 2022. V. 537. P. 115821.
34. *Martí-Calatayud M., García-Gabaldón M., Pérez-Herranz V.* // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. № 9. P. 1566.
35. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // *Phys. Rev. E*. 2000. V. 62. № 2. P. 2238–2251.

36. Korzhova E., Pismenskaya N., Lopatin D., Baranov O., Dammak L., Nikonenko V. // J. Memb. Sci. Elsevier. 2016. V. 500. P. 161–170.
37. Гиль В.В., Андреева М.А., Письменская Н.Д., Нико-  
ненко В.В., Ларше К., Даммак Л. // Мембраны и  
Мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2. С. 181–  
192. [Gil V.V., Andreeva M.A., Pismenskaya N.D.,  
Nikonenko V.V., Larchet C., Dammak L. // Petroleum  
Chemistry. 2016. V. 56. № 5. P. 440–449.]
38. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. // J. Colloid Inter-  
face Sci. 2001. V. 238. № 1. P. 188–195.
39. Beley I.I., Karmatskikh S.A., Rechapov D.A., Tsyupkin E.B.,  
Korostelev A.S., Antonenko D.V. // Constr. Oil Gas  
Wells L. Sea. 2018. № 4. P. 23–30.
40. Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Вахромеев А.Г., Вла-  
димиров А.Г., Волкова Н.И. // Химия в интересах  
устойчивого развития. 2012. Т. 20. С. 27–33.
41. Alekseeva L.P., Alekseev S.V. // Earth Sci. subsoil use.  
2021. V. 44. № 2. P. 98–105.
42. Ruiz B., Sstat P., Huguet P., Pourcelly G., Arayafarias M.,  
Bazinet L. // J. Memb. Sci. 2007. V. 287. № 1. P. 41–50.
43. Cifuentes-Araya N., Pourcelly G., Bazinet L. // J. Col-  
loid Interface Sci. 2011. V. 361. № 1. P. 79–89.
44. Asraf-Snir M., Gilron J., Oren Y. // J. Memb. Sci. 2016.  
V. 520. P. 176–186.
45. Васильева В.И., Акберова Э.М., Костылев Д.В.,  
Цхай А.А. // Мембраны и Мембранные техноло-  
гии. 2019. Т. 9. № 3. С. 183–197. [Vasil'eva V.I., Ak-  
berova E.M., Kostylev D.V., Tzkhai A.A. // Membranes  
and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 3. P. 153–  
167.]
46. Simons R. // Electrochim. Acta. Pergamon. 1984. V. 29.  
№ 2. P. 151–158.
47. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // Э-  
лектрохимия. 1986. Т. 22. № 12. С. 1676–1679.
48. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В. // Э-  
лектрохимия. 2012. Т. 48. № 5. С. 603. [Zabolotskii V.I.,  
Sharafan M.V., Shel'Deshov N.V. // Russian J. Electro-  
chemistry. 2012. V. 48. № 5. P. 550–555.]
49. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // У-  
спехи химии. 1988. Т. 57. № 8. С. 1403–1414. [Zabo-  
lotskii V.I., Sheldeshov N.V., Gnusin N.P. // Russian  
Chemical Reviews. 1988. V. 57. № 8. P. 801.]
50. Мельников С., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В.,  
Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные техно-  
логии. 2011. Т. 1. № 2. С. 149–156. [Melnikov S.S.,  
Shapovalova O.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I. // Pe-  
troleum chemistry. 2011. V. 51. № 7. P. 577–584.]
51. Бутыльский Д.Ю., Троицкий В.А., Скударнова А.С.,  
Шарафан М.В., Письменская Н.Д. // Мембраны и  
Мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 323–  
335. [Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Skudarnova A.S.,  
Sharafan M.V., Pismenskaya N.D. // Membranes and  
Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 5. P. 291–301.]
52. Pismenskaya N.D., Pokhidnia E.V., Pourcelly G.,  
Nikonenko V.V. // J. Memb. Sci. 2018. V. 566. P. 54–68.
53. Puigdomenech I. HYDRA (Hydrochemical Equilibri-  
um-Constant Database) and Medusa (make equilibri-  
um diagrams using sophisticated algorithms). Royal In-  
stitute of Technology, 2004. URL: <https://www.kth.se/che/medusa/>.
54. Chen T., Neville A., Yuan M. // Chem. Eng. Sci. 2006.  
V. 61. № 16. P. 5318–5327.
55. Park W.K., Ko S.-J., Lee S.W., Cho K.-H., Ahn J.-W.,  
Han C. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 10.  
P. 2593–2601.

## Scaling On The Surface Of MA-41P Anion-Exchange Membrane in the Concentration Chamber of Electrodialyzer During Processing Of Stratal Water Imitates

D. Yu. Butylskii<sup>1</sup>\*, V. A. Troitskiy<sup>1</sup>, A. S. Skudarnova<sup>1</sup>, and M. V. Sharafan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, Stavropolskaya st., 149, Krasnodar, 350040 Russia

\*e-mail: [d\\_butylskii@bk.ru](mailto:d_butylskii@bk.ru)

The results of the study of oscillations on chronopotentiograms during scaling on the surface of an MA-41P anion-exchange membrane, facing to the concentration chamber of the electrodialyzer, in the processing of dilute stratal water imitations, similar in composition to natural brines, incidentally produced in the gas and oil fields of the Angara-Lena basin. If  $Mg^{2+}$  ions are present in the solution, porous  $Mg(OH)_2$  is predominantly formed on the surface of the MA-41P membrane, despite the excess content of  $Ca^{2+}$  and a sufficient amount of  $HCO_3^-$  in the solution. In the absence of  $Mg^{2+}$  ions in solution,  $CaCO_3$  precipitates on the membrane. During scaling formation, the chronopotentiograms MA-41P show an increase in the period and amplitude of the potential drop oscillation,  $\Delta\phi$ , from 5 mV and on average 5–10 s, due to the development of equilibrium electroconvection, up to 50 mV and 430 s, respectively. It has been established that the amplitude and period of the oscillations of the potential drop, as well as the pH values of the concentrate can serve as a signal for taking actions to flush and regenerate ion-exchange membranes during electrodialysis processing of dilute stratal waters.

**Keywords:** electrodialysis, scaling, anion-exchange membrane, generation of  $H^+/OH^-$  ions