

На правах рукописи



Головесов Владимир Алексеевич

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ОПРЕСНЕНИЯ  
ВОДЫ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСМОСА НА ОСНОВЕ  
ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ  
ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ**

2.1.4 Водоснабжение, канализация и строительные системы охраны  
водных ресурсов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет».

Научный руководитель: **Первов Алексей Германович**  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Каграманов Георгий Гайкович**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,  
кафедра мембранной технологии, заведующий кафедрой

**Аскерния Афрасияб Абдуллаевич**  
кандидат технических наук, старший научный сотрудник,  
АО «Научно-исследовательский институт коммунального водоснабжения и очистки воды»,  
лаборатория водоочистного оборудования, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Защита диссертации состоится «29» мая 2024 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.339.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» по адресу: 129337, г. Москва, ул. Ярославское шоссе, д. 26, студия № 9 «Открытая сеть».

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» [www.mgsu.ru](http://www.mgsu.ru)

Автореферат разослан “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2024 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета  Фролова Анастасия Анатольевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Универсальность метода обратного осмоса позволяет его использовать для очистки подземных, морских, солоноватых и сточных вод. Согласно данным международной ассоциации опреснения воды (IDA) к 2015 году в эксплуатации находилось порядка 16 000 опреснительных установок в более чем 150 странах, а производство пресной воды достигло 90 млн.м<sup>3</sup>/сут. Низкие капитальные и эксплуатационные затраты позволили методу обратного осмоса захватить значительную долю рынка опреснения и стать лидирующим методом по опреснению и обессоливанию воды.

Одним из основных ограничений в эффективном применении обратного осмоса является загрязнение мембран различными отложениями, в особенности, осадками малорастворимых солей, присутствующих в исходной воде. Из-за значительного влияния на производительность и селективность мембранного разделения и, следовательно, на величину эксплуатационных затрат, контроль за образованием отложений имеет первостепенное значение.

В качестве эффективного метода предотвращения образования отложений малорастворимых солей кальция и магния все чаще используют ингибиторы осадкообразования – антискаланты. Ингибиторы делят на полифосфаты, комплексоны, включая фосфонаты, полимеры и сополимеры. Несмотря на более чем полувековой опыт успешного применения ингибиторов солеотложений, сформировавшаяся теория их действия имеет некоторые противоречия. Существуют несколько моделей, в той или иной мере объясняющих принципы действия ингибиторов, но не всегда дающие ответ на вопрос, почему один ингибитор оказывается эффективнее другого.

Выбор эффективного ингибитора и минимизация эксплуатационных затрат – задача, с которой сталкиваются все организации, эксплуатирующие крупные установки обратного осмоса, но далеко не все успешно ее решают. Известно, что контроль образования отложений малорастворимых солей заключается не только в правильной дозировке ингибитора, тем более, что наиболее известные и распространенные марки ингибиторов надежных производителей имеют близкие показатели эффективности. Для снижения количества солеотложений, расхода концентрата и минимизации затрат следует также совершенствовать технологическую схему мембранной установки.

В связи с вышесказанным становится очевидным, что задача изучения процессов образования кристаллических осадков в мембранных аппаратах и механизма их ингибирования во взаимосвязи с правильным выбором техноло-

гической схемы мембранной установки и режима ее эксплуатации по-прежнему является актуальной, так как без этого невозможна разработка новых типов ингибиторов и дальнейшее совершенствование технологии обратного осмоса.

### **Степень разработанности темы исследования**

Вопросы образования кристаллических отложений в мембранных аппаратах и их ингибирования разрабатываются с середины 20 века, с момента возникновения технологии обратного осмоса. Детально проработаны вопросы роста кристаллов карбоната и сульфата кальция в объеме пересыщенного раствора и на поверхностях. Наиболее известны работы В.Л. Маршалла, Г. Нанколласа, Г.М. Ван Росмалена, Р.Л. Рейтса, Д.П. Логана, З. Амьада, М. Уильфа, Д. Хассона, Д. Гилрона, С. Кимуры, М. Окадзаки, И.Э. Апельцина, А.А. Говерта, Ф.Н. Карелина, Ю.И. Дытнерского, А.Г. Первова.

Вместе с тем, существуют некоторые «белые» пятна, малоисследованные проблемы, наличие которых обнаруживается вместе с новыми достижениями в этой области науки и техники. Так, по-прежнему остаются недооценными преимущества применения нанофльтрации в схемах мембранных установок для подготовки питьевой воды, в решении проблемы сокращения расхода концентрата также не сказано последнее слово. Как уже упоминалось выше, изучение механизма действия ингибиторов, в том числе новых модификаций, остается на повестке научных исследований. Здесь следует отметить, что за последние пять лет рядом отечественных и зарубежных исследователей были проведены первые опыты с флуоресцентно мечеными ингибиторами, что открыло принципиально новые возможности в изучении механизма действия антискалантов.

**Научной гипотезой** исследования является предположение, что эффективность ингибирования зависит от скорости адсорбции антискаланта на растущих в мембранном аппарате кристаллах малорастворимых солей, а скорость адсорбции, в свою очередь определяется свойствами антискаланта, обусловленными его химическим составом. Также сделано предположение, что применение эффективного ингибитора в сочетании с использованием в технологических схемах нанофльтрационных мембран с низкой селективностью по солям позволяет достичь минимума затрат.

### **Объект исследования**

Процесс опреснения и обессоливания воды в обратноосмотических мембранных аппаратах.

### **Предмет исследования**

Механизм действия ингибиторов, предназначенных для замедления образования кристаллических солеотложений в обратноосмотических мембранных аппаратах, и факторы, влияющие на формирование солеотложений.

**Цель работы:** повышение эффективности процесса опреснения воды методом обратного осмоса путем совершенствования технологии ингибирования кристаллических отложений карбоната и сульфата кальция на поверхности мембран и совершенствования технологических схем мембранных установок.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

- провести аналитический обзор современного состояния проблемы образования и ингибирования кристаллических отложений солей кальция в процессе работы установок обратного осмоса;

- установить закономерности образования кристаллических отложений карбоната и сульфата кальция на обратноосмотических и нанофильтрационных мембранах в зависимости от типа ингибитора;

- установить место локализации ингибитора и механизм его действия в процессе формирования сульфатных и карбонатных отложений при работе обратноосмотической установки с использованием разных типов ингибиторов со встроенными флуоресцентными метками;

- определить эффективность нескольких различных типов ингибиторов и на основе полученных данных сформировать прогноз снижения производительности мембранных аппаратов и частоту проведения химических промывок;

- предложить технологическую схему частичного обессоливания воды, характеризующуюся меньшими эксплуатационными затратами и расходом концентрата по сравнению с традиционной схемой на основе обратноосмотических мембран;

- провести технико-экономическое сравнение различных вариантов технологических схем мембранных установок, использующих различные ингибиторы;

- на основании полученных результатов исследований разработать рекомендации по повышению эффективности процесса опреснения воды методом обратного осмоса.

#### **Научная новизна работы**

- впервые с использованием ингибиторов с флуоресцентной меткой экспериментально установлен механизм ингибирования отложений карбоната и сульфата кальция, заключающийся в адсорбции молекул ингибитора на микрогетерогенных примесях, присутствующих в обрабатываемой воде, а в дальнейшем – на поверхности уже образовавшихся кристаллов;

- установлено, что в процессе обработки воды, содержащей катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , ингибитор практически не взаимодействует с поверхностью обратноосмотической мембраны, а образует комплексы с этими катионами;

- доказан положительный эффект применения ультрафильтрации для предварительной обработки воды перед установкой обратного осмоса выражающийся в снижении образования кристаллических отложений солей жесткости;

- установлены места адсорбции ингибитора и его влияние на рост кристаллов, что позволяет уточнить механизм образования и ингибирования отложений карбоната и сульфата кальция в мембранных аппаратах, в частности, для различных условий и этапов формирования кристаллических отложений;

- с помощью ингибиторов с флуоресцентной меткой выявлено влияние микрогетерогенных примесей на формирование зародышей кристаллов в пересыщенных растворах, что расширило представление о механизме действия ингибиторов солеотложений, а именно подтвердило их способность блокировать центры кристаллообразования – микропримеси воды;

-экспериментально подтверждена возможность использования малых доз фосфонатных ингибиторов (2 мг/л) и установлена решающая роль содержания метилиминодиметиленфосфоновой кислоты в их составе, что позволяет научно обосновать условия их эффективного использования.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

- подтверждено предположение, что кристаллизация сульфатных и карбонатных отложений в процессе работы установок обратного осмоса происходит в объеме жидкой фазы на микрогетерогенных примесях с последующим выпадением кристаллов на поверхность мембраны;

- научно обосновано и экспериментально подтверждено, что использование метода ультрафильтрации для предварительной очистки воды перед установками обратного осмоса позволяет снизить количество образующегося в них осадка карбоната кальция и сократить расходы на реагенты на 25%;

- изложены факты, подтверждающие, что эффективность ингибитора зависит, помимо химического состава, от скорости его адсорбции на растущих в мембранном аппарате кристаллах малорастворимых солей;

- разработана экспериментальная методика оценки скоростей адсорбции ингибиторов при опреснении воды методом обратного осмоса в зависимости от их дозы, химического состава и молекулярного веса, позволившая выявить взаимосвязь между скоростью адсорбции ингибитора и его эффективностью по снижению образования отложений солей кальция в мембранных аппаратах;

- изложены факты, доказывающие важную роль микрогетерогенных примесей в образовании зародышей кристаллов карбоната и сульфата кальция в процессе работы установок обратного осмоса;

- доказано, что использование метода нанофильтрации в схемах частичного опреснения (обессоливания) воды в сочетании с фосфонатными ингибиторами позволяет снизить дозу ингибитора и количество образующегося в мембранных аппаратах осадка карбоната кальция и сократить эксплуатационные расходы на 17...38%.

### **Методология и методы исследования**

В основу исследования легли труды отечественных специалистов в области мембранных технологий, теории кристаллизации и ингибирования, синтеза и изучения ингибиторов с флуоресцентными метками: Карелина Ф.И., Первова А.Г., Попова К.И., Ощепкова М.С., а также базовые положения теории осадкообразования и ингибирования, заложенные зарубежными исследователями: В.Л. Маршаллом, Г. Нанколласом, Г.М. Ван Росмаленом, Д.П. Логаном, С. Кимурой, М. Окадзаки.

Исследования процесса ингибирования солеотложений в обратноосмотических аппаратах выполнялись на лабораторном стенде по апробированной методике с постепенным концентрированием исходного модельного раствора. Изучение кристаллических осадков проводилось методами флуоресцентной и электронной сканирующей микроскопии, с использованием новой методики, основанной на применении ингибиторов с флуоресцентной меткой. Химические анализы проб воды проводились по стандартным методикам. В работе использовались общепринятые методы математической обработки полученных экспериментальных данных.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- впервые с использованием ингибиторов с флуоресцентной меткой экспериментально установлен механизм ингибирования отложений карбоната и сульфата кальция, заключающийся в адсорбции молекул ингибитора на микрогетерогенных примесях, присутствующих в обрабатываемой воде, а в дальнейшем – на поверхности уже образовавшихся кристаллов;

- установлено, что в процессе обработки воды, содержащей катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , ингибитор практически не взаимодействует с поверхностью обратноосмотической мембраны, а образует комплексы с этими катионами;

- доказан положительный эффект применения ультрафильтрации для предварительной обработки воды перед установкой обратного осмоса выражающийся в снижении образования кристаллических отложений солей жесткости;

- полученные результаты по исследованию скорости адсорбции и эффективности ингибиторов при опреснении воды методом обратного осмоса в зависимости от их дозы, химического состава и молекулярного веса;
- уточненный механизм образования и ингибирования кристаллических отложений солей кальция в обратноосмотических аппаратах;
- результаты изучения влияния вида мембран (обратный осмос или нанофильтрация) на интенсивность осадкообразования;
- рекомендации по выбору эффективного ингибитора для мембранных установок, учитывающие не только его первоначальную стоимость, но выбор технологической схемы мембранной установки и последующее влияние выбранной схемы и ингибитора на эксплуатационные затраты.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Результаты исследований, представленные в работе, получены с использованием современного, сертифицированного и калиброванного оборудования: флуоресцентного спектрофотометра, электронного сканирующего и флуоресцентного микроскопа. Достоверность химических анализов подтверждается воспроизводимостью полученных результатов.

### **Апробация результатов работы**

Основные результаты работы были представлены на VIII научно-практической конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования»; Международной научно-технической конференции, посвященной 90-летию со дня образования факультета ВиВ МИСИ-МГСУ; VI международной научной конференции «Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании» (IPICSE-2018).

Результаты работы были поддержаны грантом Федерального государственного бюджетного учреждения «Российский фонд фундаментальных исследований» (конкурс на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре) № 19-38-90078 от 20.08.2019 г.

### **Личный вклад автора**

Работа над диссертацией проводилась в лаборатории очистки природных вод кафедры водоснабжения и водоотведения НИУ МГСУ. Личный вклад автора состоит в постановке целей и задач исследований, изучении и анализе литературы, участии в разработке экспериментальных установок и личном проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, проведении экономических расчетов и формулировке выводов работы, а

также в написании научных статей и представлении докладов по теме диссертации на конференциях. Все экспериментальные результаты получены лично автором в ходе выполнения работ по гранту РФФИ № 19-38-90078.

**Область исследования** соответствует требованиям паспорта научной специальности 2.1.4. Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов, пункты 3, 13, 17.

**Результаты работы внедрены** при разработке рекомендаций по эксплуатации установки обратного осмоса для технического водоснабжения предприятия АО «Щекино-Азот».

#### **Публикации по результатам исследований.**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 15 печатных работах, в том числе 8 статей – в журналах, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук», 4 работы опубликованы в журналах, индексируемых реферативными базами Web of Science и Scopus.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, включает 32 рисунка, 13 таблиц и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 121 наименования, в том числе – 93 на иностранном языке.

#### **Благодарности**

Автор выражает особую благодарность доц., д.х.н. Ощепкову М.С., проф. д.х.н. Попову К.И., к.х.н. Ткаченко С.В. (АО НЦ «Малотоннажная химия»), к.т.н. Дикаревой Ю.М., к.х.н. Редчуку А.С. (АО «ЭКОС-1»), к.т.н. Гусевой О.В., Рудаковой Г.Я. (ООО НПФ «ТРАВЕРС»), к.ф.-м.н. Рябовой А.В. (ИОФ РАН), доц., к.т.н. Андрианову А.П., доц., к.т.н. Чухину В.А. (НИУ МГСУ), а также всем сотрудникам отдела прикладных технологий АО НЦ «Малотоннажная химия» за участие в постановке экспериментов и обсуждении полученных результатов на разных этапах работы.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность исследуемой темы, определены цели, задачи и возможные пути их решения, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрена проблема образования кристаллических осадков в обратноосмотических аппаратах и освещены факторы, влияющие на этот процесс. Приведен обзор существующих методов предотвращения образования

осадков в процессе эксплуатации установок обратного осмоса, дана оценка каждому из рассматриваемых методов. Выполнен обзор ингибиторов осадкообразования, как отечественных, так и зарубежных марок. Рассмотрены методы проведения лабораторных исследований по оценке эффективности ингибиторов осадкообразования. Проведен анализ литературных данных по способам проведения испытаний ингибиторов с различным действующим веществом.

Во второй главе описываются условия проведения экспериментальных исследований по изучению механизма действия ингибиторов осадкообразования и их результаты. Приведено описание лабораторной установки, методики проведения эксперимента, используемых материалов и оборудования.

Для исследований использовались серийно выпускаемый ООО «НПФ «Траверс» ингибитор АМИНАТ™ К, представляющий собой водный раствор НТФ и МИДФ-кислот, Эктоскейл 450-1 (Ectoscale) – цинковый комплекс НТФ (РФ), Jurbysoft M422, представляющий собой водный раствор ОЭДФ и НТФ-кислот (Jurby WaterTech Int., Литва) и два новых ингибитора с встроенными в их структуру флуоресцентными метками, синтезированные в АО НЦ «Малотоннажная химия»:

– на основе полиакриловой кислоты – сополимер N-аллил-4-метокси-1,8-нафталимида с акриловой кислотой, сокращенно РАА-F1;

– на основе фосфоновой кислоты – бисфосфонат-1-гидрокси-7-(6-метокси-1,3-диоксо-1Н-бензо[де]изохинолин-2(3Н)-ил)гептан-1,1-диилбис(фосфоновая кислота), сокращенно HEDP-F, представляющий собой структурный аналог промышленного антискаланта 1-гидрокси-1,1-бис (фосфоновая кислота) – HEDP.

Испытания по определению ингибирующей способности антискалантов проводились на экспериментальном лабораторном стенде с рулонными элементами типоразмера 1812 с обратноосмотическими мембранами типа BLN (рис. 1), моделирующем работу промышленных установок обратного осмоса. Работа стенда осуществлялась в режиме концентрирования с возвратом концентрата в бак исходной воды. Исходный раствор концентрировался в 2, 3, 4 и 5 раз, обеспечивая степень извлечения пермеата до 80%. Такой режим работы лабораторной мембранной установки стенда позволял моделировать процессы, происходящие в промышленных мембранных аппаратах.

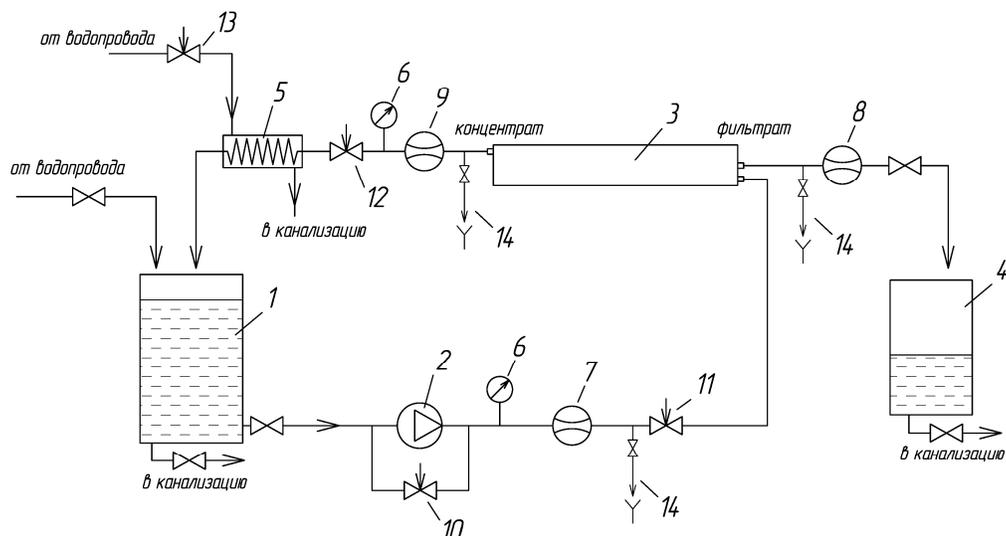


Рисунок 1 – Схема экспериментального стенда:

1 – бак исходного раствора; 2 – насос; 3 – рулонный мембранный элемент в корпусе; 4 – бак сбора пермеата; 5 – теплообменник; 6 – манометры; 7 – ротаметр исходной воды; 8 – ротаметр пермеата (фильтрата); 9 – ротаметр концентрата; 10 – вентиль байпаса; 11 – вентиль исходной воды; 12 – вентиль концентрата; 13 – регулирующие вентили; 14 – пробоотборные точки.

Исследования, посвященные изучению механизма действия ингибиторов осадкообразования, делились на две группы: эксперименты по ингибированию осадка карбоната кальция, которые проводились на воде московского водопровода с общей жесткостью 3,1-3,4 мг-экв/л, а также на модельном растворе, содержащем 2,5 ммоль/л  $\text{CaCO}_3$ , и эксперименты по ингибированию осадка сульфата кальция, проводившиеся на модельном растворе с концентрацией  $\text{CaSO}_4$  равной 0,015 моль/л.

Программа экспериментов с карбонатом кальция включала 4 серии:

Серия 1. Определение скоростей образования осадка карбоната кальция в мембранном аппарате в присутствии фосфонатных ингибиторов Аминат<sup>TM</sup> К, Эктоскейл 450-1 и Jurbysoft M422 при различных дозах: 2, 5 и 10 мг/л, а также скоростей адсорбции этих ингибиторов.

Серия 2. Сравнительные испытания фосфонатного ингибитора Аминат<sup>TM</sup> К и флуоресцентного ингибитора на основе акриловой кислоты РАА-F1 при различных дозах: 3, 5 и 7 мг/л при равных прочих условиях, что были в серии 1.

Серия 3. Определение интенсивности адсорбции ингибиторов на мембране в отсутствии осадка карбоната кальция.

Серия 4. Определение мест адсорбции фосфонат-содержащего флуоресцентного ингибитора HEDP-F на модельном растворе карбоната кальция.

Скорость осадкообразования рассчитывалась как производная функции зависимости количества осажденного карбоната кальция от времени. По аналогичной методике рассчитывали и массу ингибитора, адсорбированного на мембране или на кристаллическом осадке.

Результаты первой и второй серии экспериментов позволили оценить влияние дозы и типа фосфонатного антискаланта на эффективность ингибирования по сравнению с холостым опытом (без добавления ингибитора) и на скорость адсорбции ингибитора. Экспериментально полученные значения скорости роста массы кристаллического осадка в начале концентрирования (рис. 2) соответствуют значениям скорости первой фазы образования отложений – гомогенной нуклеации. Чем эффективнее антискалант, тем ниже скорость зародышеобразования и тем мельче образуются кристаллы, а инициирование зародышеобразования происходит при большем пересыщении.

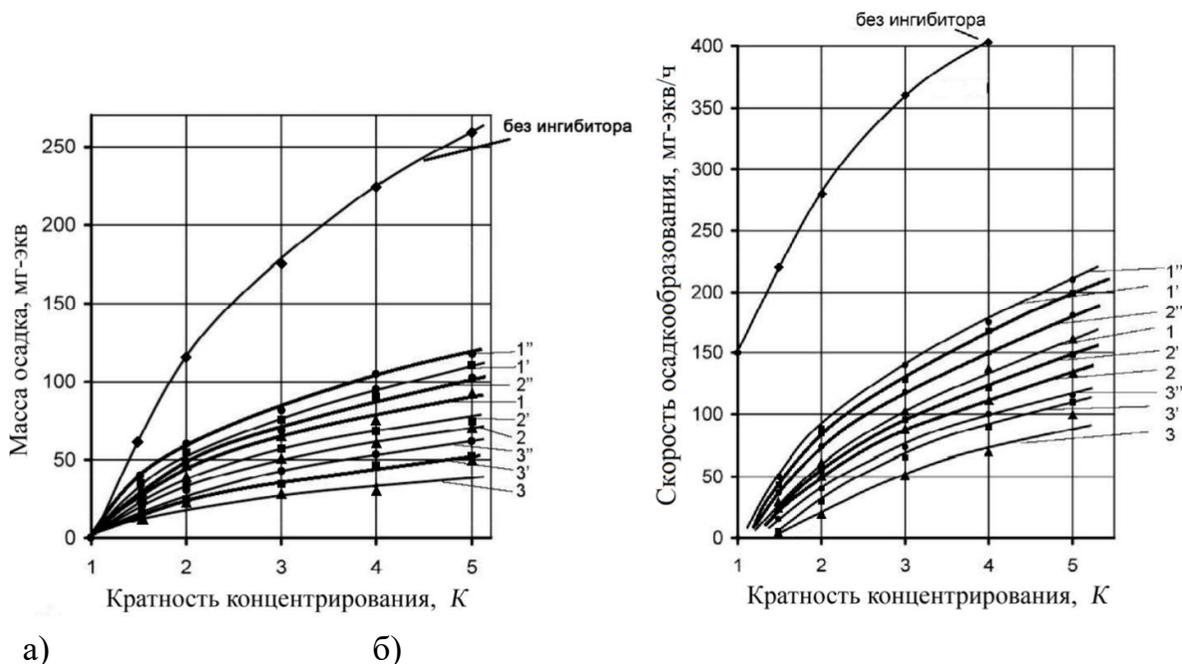


Рисунок 2 – Результаты экспериментов по определению скорости роста осадка карбоната кальция на мембранах в присутствии различных ингибиторов: а) зависимость массы осадка от К, б) зависимость скорости осадкообразования от К; 1, 2, 3 – Аминат<sup>ТМ</sup> К, доза 2, 5 и 10 мг/л; 1', 2', 3' – Эктоскейл 450-1, доза 2, 5 и 10 мг/л; 1'', 2'', 3'' – Jurbysoft M422, доза 2, 5 и 10 мг/л.

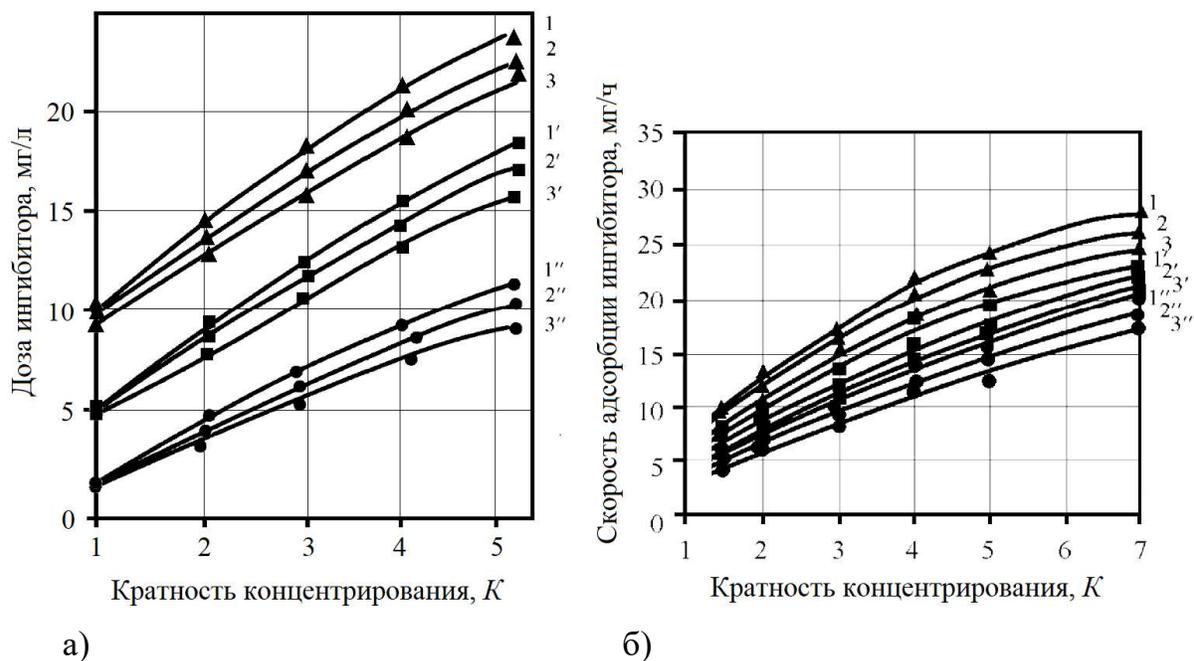


Рисунок 3 – Результаты экспериментов по определению концентрации ингибиторов в циркулирующей воде (а) и скорости адсорбции ингибиторов (б): 1, 1', 1'' – Jurbysoft M422, доза 10, 5 и 2 мг/л; 2, 2', 2'' – Эктоскейл 450-1, доза 10, 5 и 2 мг/л; 3, 3', 3'' – Аминат™ К, доза 10, 5 и 2 мг/л.

На рис. 3а представлены зависимости концентрации ингибитора в циркулирующем растворе от  $K$ . Во время работы лабораторной установки происходит постепенное снижение концентрации ингибитора в растворе по отношению к теоретическим значениям. При этом, как видно из рис. 3б, чем выше доза ингибитора, тем интенсивнее происходит снижение его концентрации в процессе эксперимента, что позволяет сделать вывод о адсорбции ингибитора на растущих кристаллах карбоната кальция. Сопоставление эффективности ингибиторов и скорости их адсорбции позволило сделать вывод о тесной взаимосвязи этих характеристик.

Во второй серии опытов основной задачей было оценить эффективность нового акрилатного ингибитора в сравнении с фосфонатным, с одной стороны, как представителя группы широко распространенных полимерных ингибиторов на основе акрилатов, с другой стороны – как нового типа ингибиторов с флуоресцентной меткой. Это позволяет исследовать механизм ингибирования и визуализировать его, наблюдая интенсивность и места адсорбции ингибитора.

Сопоставление данных по скорости роста осадка и скорости адсорбции ингибитора позволили сделать вывод, что ингибитор Аминат™ К имеет более вы-

сокую эффективность и демонстрирует более высокую скорость адсорбции по сравнению с PAA-F1.

Эксперименты по сорбции ингибиторов на мембране в отсутствие и в присутствии осадкообразующих ионов (на дистиллированной и на водопроводной воде) показали, что ингибитор лучше адсорбируется на поверхности мембраны, когда его молекулы не связаны с ионами кальция, содержащимися в обрабатываемой воде. Начальная скорость адсорбции и количество адсорбированного на мембране ингибитора пропорционально зависят от его начальной концентрации.

Для уточнения конкретного места адсорбции ингибитора, мембраны после опытов с флуоресцентными ингибиторами PAA-F1 и HEDP-F извлекали из мембранного аппарата, высушивали и анализировали с помощью флуоресцентного микроскопа (ФМ). Фотографии мембран после экспериментов с карбонатом кальция представлены на рис. 4.

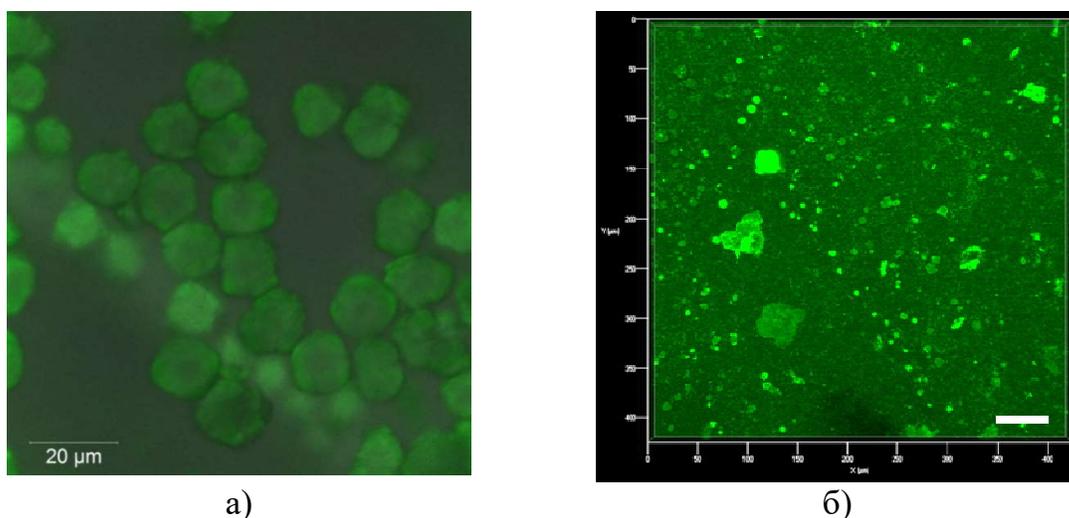


Рисунок 4— Микрофотографии поверхности мембраны CSM 1812-100 GPD, полученные на ФМ после проведения экспериментов с ингибиторами PAA-F1 (а) и HEDP-F (б) (доза 5 мг/л). Маркер — шкалы соответствует 50 мкм.

Было установлено несколько фактов, которые дополняют традиционные представления о механизме ингибирования. Во-первых, в опыте с PAA-F1 интенсивность свечения кристалликов карбоната кальция по краям существенно выше, чем в центре (рис. 4б), что дает основание предполагать, что ингибитор более интенсивно сорбируется на уже растущих кристаллах, а зародыши карбоната кальция формируются без «участия» ингибитора. Во-вторых, в испытаниях с ингибитором HEDP-F он концентрировался на поверхности кристаллов карбоната кальция с неодинаковой интенсивностью и четкой зависимости меж-

ду размерами кристаллов и количеством ингибитора на них не наблюдалось (рис. 4б).

С целью дальнейшего изучения механизма ингибирования были проведены испытания по опреснению воды с высоким содержанием сульфата кальция с ингибитором РАА-F1. Пробы концентрата отбирались при значениях  $K = 2, 4$  и  $6$  и изучались с помощью электронной микроскопии.

Эксперименты показали, что основным местом образования кристаллов гипса является объем раствора концентрата. При этом большинство из них не имеют следов присутствия ингибитора ни на своей поверхности, ни внутри себя, что указывает на отсутствие определенного взаимодействия между ингибитором РАА-F1 и гипсом во время опреснения методом обратным осмосом. Вместе с тем наличие ингибитора однозначно уменьшало интенсивность образования осадка сульфата кальция, в особенности при  $K < 3$ .

Последние эксперименты подтвердили, что механизм ингибирования может включать взаимодействие посторонних твердых примесей, которые всегда присутствуют в исследуемых растворах, с ингибитором. В отсутствие ингибитора солеотложений зародышеобразование гипса имеет гетерогенное происхождение, при этом твердые посторонние нано/микрочастицы служат центрами зародышеобразования в объеме раствора концентрата. Молекулы ингибитора частично или полностью блокируют эти центры зародышеобразования за счет сорбции на их поверхности до того, как концентрат станет перенасыщенным по сульфату кальция. В дальнейшем потенциальные центры сорбции на поверхности нано/микрочастиц становятся гораздо менее доступными для формирования слоев гипса. Это тормозит и замедляет процесс образования осадка. Описанный механизм не исключает «традиционный» механизм действия ингибиторов, что подтверждается экспериментами с осадком карбоната кальция; в то же время полученные данные представляют собой важное уточнение механизма работы ингибиторов, а также показывают, что флуоресцентные ингибиторы могут стать очень мощным инструментом в исследованиях ингибирования кристаллических осадков.

В третьей главе на основе анализа экспериментальных данных, полученных во 2-й главе и ряда новых испытаний, сформулирован ряд рекомендаций по эксплуатации мембранных установок.

Во-первых, установлено, что скорость адсорбции на зародышах кристаллов зависит от дозы ингибитора и его типа: различные антискаланты обеспечивают разные значения скорости адсорбции при одинаковых значениях пересыщения. Из этого следует, что более эффективные антискаланты обеспечивают

большее количество вещества, адсорбированного на поверхности кристалла, достаточного для блокирования роста кристалла. Показано (см. рис. 5), что подобные антискаланты оказываются эффективны при относительно малых дозах (2 мг/л). При использовании слабых антискалантов их адсорбционная способность оказывается недостаточной для блокирования роста образовавшихся зародышей, что вызывает необходимость увеличения дозы ингибитора (5 – 10 мг/л).

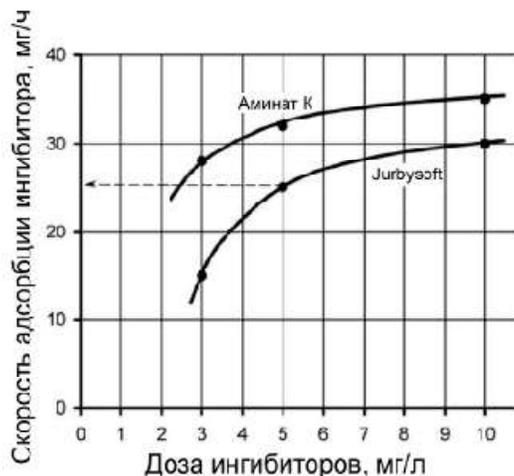


Рисунок 5 – Зависимости скоростей адсорбции Аминат<sup>TM</sup> К и Jurbysoft M422 от дозы ингибитора.

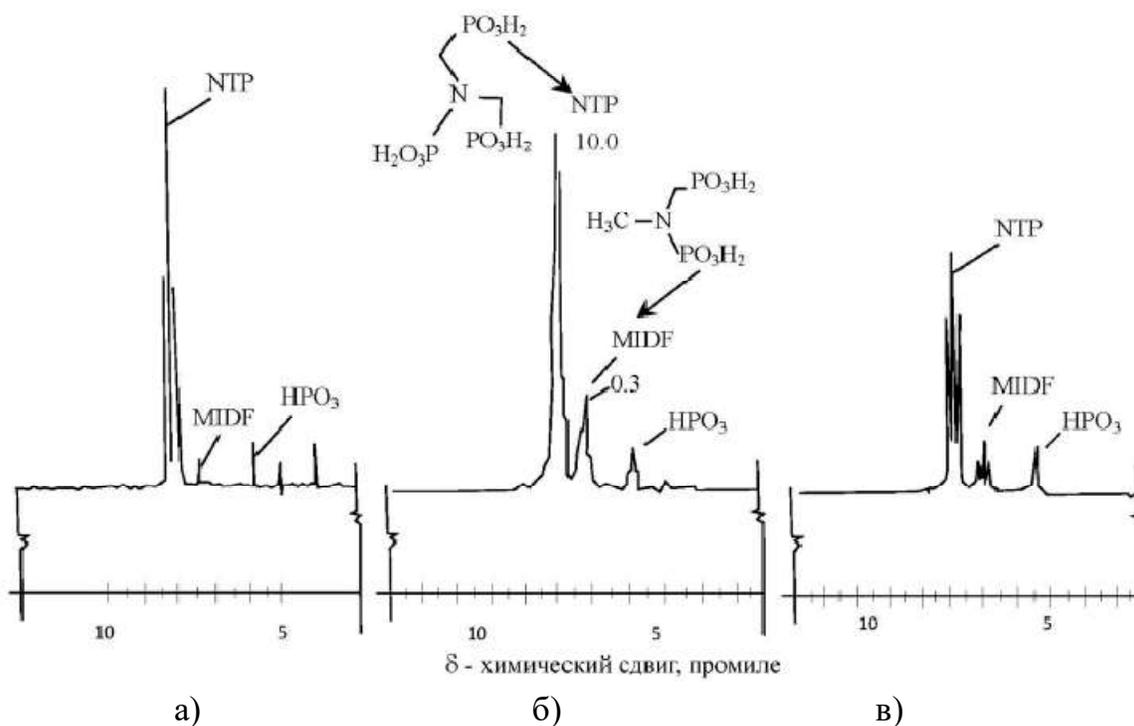


Рисунок 6 – Спектры ЯМР различных ингибиторов: а) Jurbysoft M422; б) Аминат<sup>TM</sup> К; в) Эктоскейл 450-1.

Во-вторых, при сопоставлении спектров, полученных методом ядерно-магнитного резонанса для испытанных фосфонатных ингибиторов, и данных по концентрации метилиминодиметиленфосфоновой кислоты (МИДФ) в их составе установлено, что эффективность фосфонатных ингибиторов связана с количественным содержанием МИДФ (рис. 6, табл. 1). Это открывает новый удобный инструмент по проверке поставляемых антискалантов и оценке их ингибирующей способности совместно с традиционными испытаниями в лабораторных условиях.

Таблица 1

Отношение концентраций основных компонентов в антискалантах на основе фосфоновой кислоты.

№	Ингибитор	НТФ : МИДФ	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (в % от общего содержания фосфора)
1	Аминат™ К	5 : 1	3,0
2	Эктоскейл 450-1	8 : 1	6,1
3	Jurbysoft M422	100 : 1	–

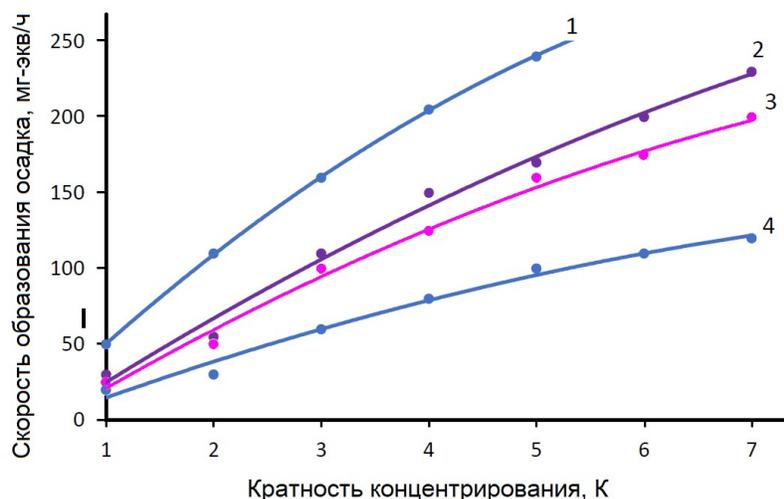


Рисунок 7 – Сравнение скоростей осадкообразования в нанофильтрационных и обратноосмотических мембранных аппаратах: 1 – BLN, доза Аминат™ К – 5 мг/л; 2 – NE70, без добавления ингибитора; 3 – NE70, доза Аминат™ К – 1 мг/л; 4 – NE70, доза Аминат™ К – 5 мг/л

В-третьих, показано, что применение нанофильтрационных (НФ) мембран позволяет уменьшить интенсивность образования осадка карбоната кальция по сравнению с обратноосмотическими мембранами (рис. 7), а также существенно снизить дозу ингибитора. Тем самым, использование нанофильтрации потенциально приво-

дит к снижению эксплуатационных затрат (реагенты, химические промывки).

В-четвертых, на примерах обессоливания водопроводной воды и опреснения морской воды, экспериментально продемонстрировано влияние типа ингибитора и типа применяемых мембран на структуру и сумму эксплуатационных затрат. Анализ затрат на эксплуатацию опреснительных установок показал, что от эффективности применяемых ингибиторов солеотложений зависят не только затраты на сервисные реагенты, но и расходы на электроэнергию за счет увеличения выхода фильтрата. Тип применяемых мембран (их селективность) оказывает влияние не только на качество опресненной воды, но на потребление электроэнергии и общие эксплуатационные затраты.

В четвертой главе приведены результаты испытаний ингибиторов в полупроизводственных условиях на предприятии АО «Щекиноазот» и результаты технико-экономического сравнения различных ингибиторов и технологических схем очистки подземных вод, на основе которого разработаны рекомендации по выбору наиболее эффективного ингибитора для установок обратного осмоса по минимуму эксплуатационных затрат.

В первом разделе описывается проведение испытаний и сравнение скорости осадкообразования для двух фосфонатных ингибиторов (Jurbysoft M422 и Аминат-К). Испытания осуществлялись на воде, отобранной из системы водоподготовки предприятия АО «Щекиноазот», на лабораторной установке по методике, описанной в главе 2. Полученные производственные и экспериментальные данные по работе ингибиторов на АО «Щекиноазот» были использованы при проведении технико-экономических расчетов.

Было показано, что использование более эффективного, но более дорогого ингибитора не только позволяет снизить количество образующегося в них осадка карбоната кальция, а также сократить эксплуатационные расходы на 1 188 млн. руб. в год. Использование более эффективных ингибиторов с меньшей дозой экономически оправданно за счет сокращения объема потребления дорогостоящего реагента и уменьшения затрат на химическую промывку.

Во втором разделе проведено экономическое сравнение обратного осмоса и нанофильтрации на примере очистки подземных вод из водозабора г. Видное.

На рис. 8 показана разработанная схема обработки подземных вод с применением НФ мембран, позволяющая радикально сократить расход концентрата. Отличительной чертой технологии сокращения расхода концентрата является использование второй ступени обработки концентрата, использующей НФ мембраны с низкой величиной селективности. Благодаря низкому значению селективности мембран на второй ступени процессы осадкообразования в них

идут замедленно. При этом пермеат мембранных аппаратов второй ступени, имеющий низкое качество и по своему составу приближающийся к составу исходной воды, направляется на вход в установку.

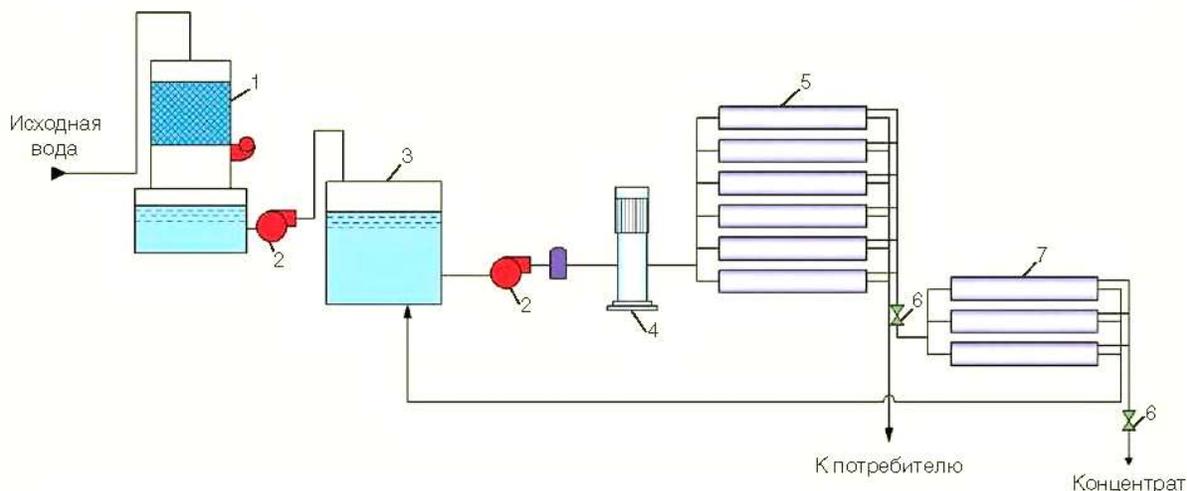


Рисунок 8 – Технологическая схема очистки подземных вод с применением метода нанофильтрации с блоком для сокращения расхода концентрата: 1 – аэра-тор; 2 – насос; 3 – механический фильтр; 4 – рабочий насос высокого давления; 5 – установка нанофильтрации; 6 – регулирующий вентиль; 7 – мембранный блок сокращения расхода концентрата.

Сравнение производилось для случаев снижения содержания лития, фтора и солей жесткости в подземной воде для целей питьевого водоснабжения. Сравнивались традиционная схема с обработкой части потока на установке обратного осмоса и схема, приведенная на рис. 8, с обработкой всего потока или его части (в зависимости от требуемых значений указанных веществ в очищенной воде) на установке с НФ мембранами.

Показано, что применение нанофильтрации в схемах частичного обессоливания воды оказывается экономически выгоднее обратного осмоса, а при использовании разработанной схемы с дополнительной мембранной ступенью обработки концентрата позволяет сократить его сброс в канализацию. Сокращение эксплуатационных затрат при переходе на НФ мембраны составило для рассмотренных случаев от 17 до 38%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Итоги выполненного исследования:

- для наиболее распространенных и перспективных типов ингибиторов, в том числе ингибиторов с флуоресцентной меткой, с помощью разработанной

экспериментальной методики определены скорости адсорбции на кристаллах солей кальция, образующихся в мембранном аппарате, и на полимерной мембране;

- подтверждено предположение, что эффективность ингибитора зависит, помимо химического состава, от скорости его адсорбции на растущих в мембранном аппарате кристаллах малорастворимых солей, а именно:

- установлена взаимосвязь типа ингибитора и его сорбционной способности с его эффективностью по предотвращению образования кристаллических отложений, то есть с наблюдаемой скоростью осадкообразования малорастворимых солей кальция в мембранном аппарате;

-экспериментально подтверждена возможность использования малых доз фосфонатных ингибиторов (2 мг/л) и установлено, что решающее влияние на их эффективность оказывает содержание МИДФ в их составе, что позволяет научно обосновать условия их эффективного использования;

- с помощью ингибиторов с флуоресцентной меткой выявлено влияние микрогетерогенных примесей на формирование зародышей кристаллов в пересыщенных растворах и уточнен механизм ингибирования отложений карбоната и сульфата кальция в мембранных аппаратах, заключающийся в не только в блокировании активных центров роста кристаллов, но и самих центров кристаллообразования – микрочастиц, присутствующих в водных растворах;

- научно обосновано и экспериментально подтверждено использование метода нанофильтрации в схемах частичного опреснения (обессоливания) воды, что позволяет снизить дозу ингибитора, количество образующегося в мембранных аппаратах осадка карбоната кальция и сократить эксплуатационные расходы на 18...38%;

- представленные рекомендации по выбору наиболее эффективного ингибитора для установок обратного осмоса по минимуму эксплуатационных затрат позволяют уменьшить годовые эксплуатационные расходы для установки обратного осмоса цеха ТВиК АО «Щекиноазот» на 680 тыс. руб.;

- полученные результаты изучения механизмов образования кристаллических отложений и ингибирования способствуют разработке новых ингибиторов осадкообразования и совершенствованию технологии обратного осмоса.

**Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы** связаны с поиском новых химических рецептур ингибиторов, обладающих высокой адсорбционной способностью, а также закономерностей между химическим составом ингибитора и его способностью одновременно блокировать микрочас-

тицы и препятствовать росту уже зародившихся кристаллов и, как следствие – с разработкой новых, более эффективных ингибиторов солеотложений.

**Результаты работы могут быть использованы** при создании и изучении новых ингибиторов солеотложений, а также при разработке проектов и эксплуатации систем водоподготовки на основе обратного осмоса и нанофильтрации.

### СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Публикации в изданиях, включенных в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук»:**

1. Yu Dan Su, Pervov A.G., **Golovesov V.A.** Technical and economic comparison of the efficiency of drinking water preparation from underground water sources using the membrane technology of nanofiltration and traditional technologies // Vestnik MGSU. – 2018. –Т. 13. – № 8(119). –С. 992-1007.

2. Первов А.Г., Андрианов А.П., **Головесов В.А.** // Современные решения по опреснению морской и подземной воды: сокращение энергозатрат и утилизация концентратов. Строительствоитехногеннаябезопасность. –2019. – № 15 (67). –С. 169-187.

3. FrenkelV.S., PervovA.G., AndrianovA.P., **GolovesovV.A.** // Investigationofantiscalantdosinginfluenceonscalingprocessinreverseosmosisfacilitiesandmembranesurfaceadsorption //VestnikMGSU. –2019. –Т. 14. – № 6(129). –С. 722-733.

4. Первов А.Г., Андрианов А.П., **Головесов В.А.**, Данилычева М.Н. // Изучение механизма образования кристаллических отложений в мембранных аппаратах и роли ингибиторов для предотвращения этого процесса // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 6. – С. 430-444.

5. **Головесов В.А.**, Ощепков М.С., Первов А.Г., Рудакова Г.Я., Камагуров С.Д., Ткаченко С.В., Андрианов А.П., Попов К.И. Применение флуоресцентного ингибитора для изучения процессов образования кристаллических осадков в установках обратного осмоса // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 4. – С. 295-309.

6. **Головесов В.А.**, Первов А.Г., Сухов Г.Д., Рудакова Г.Я. Влияние выбора антискаланта на величину эксплуатационных затрат для установок обратного осмоса // Вестник МГСУ. – 2020. – Т. 15. – № 8. – С. 1163-1174.

7. **Головесов В.А.**, Рудакова Г.Я., Первов А.Г., Спицов Д.В. Выбор мембран и сервисных реагентов для мембранных установок, применяемых для обработки подземных вод // Вестник МГСУ. – 2020. – Т. 15. – № 11. – С. 1556-1569.

8. Первов А.Г., **Головесов В.А.**, Спицов Д.В., Рудакова Г.Я. Пути снижения эксплуатационных затрат мембранных установок для подготовки питьевой воды из подземных водоисточников // Водоснабжениеи санитарная техника. – 2020. – № 1. – С. 4-13.

**Публикации в изданиях, индексируемых в международной реферативной базе Scopus:**

9. Oshchepkov M., **Golovesov V.**, Ryabova A., Redchuk A., Tkachenko S., Pervov A., Popov K. Gypsum Crystallization during Reverse Osmosis Desalination of Water with High Sulfate Content in Presence of a Novel Fluorescent-Tagged Polyacrylate // Crystals. – 2020. – V. 10(4). – P. 309. –Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/cryst10040309>.

10. Oshchepkov M., **Golovesov V.**, Ryabova A., Tkachenko S., Redchuk A., Rönkkömäki H., Rudakova G., Pervov A., Popov K. Visualization of a novel fluorescent-tagged bisphosphonate behavior during reverse osmosis desalination water with high sulfate content // Separation and Purification Technology. – 2020. – V. 255. – P. 117382. –Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117382>.

11. Oshchepkov M., **Golovesov V.**, Ryabova A., Frolova S., Tkachenko S., Kamagurov S., Rudakova G., Popov K. Synthesis and Visualization of a Novel Fluorescent-Tagged Polymeric Antiscalant during Gypsum Crystallization in Combination with Bisphosphonate Fluorophore // Crystals. – 2020. – V. 10(11). – P. 992. –Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/cryst10110992>.

12. **Golovesov V.A.**, Pervov A.G., Smirnov A.D. Investigation of scaling mechanism on reverse osmosis membranes using fluorescent antiscalant // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – P. 012064.

**Статьи в других научных изданиях:**

13. **Головесов В.А.**, Первов А.Г. Совершенствование технологий очистки подземных вод путем применения методов анофильтрации // В сборнике: Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании. сборник материалов VI Международной научной конференции. – 2018. – С. 20-25.

14. **Головесов В.А.**, Ощепков М.С., Первов А.Г., Рудакова Г.Я., Камагуров С.Д., Ткаченко С.В., Андрианов А.П., Попов К.И. Применение флуоресцентного ингибитора для изучения процессов образования кристаллических осадков в

установках обратного осмоса //Сборник докладов VIII научно-практической конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования»в рамках международной выставки «Химия-2019» «Экспоцентр» на Красной Пресне. – 2019. – С. 18-20.

15. **Головесов В.А.** Решения проблем, возникающих при использовании установок обратного осмоса в питьевом водоснабжении // В сборнике: Яковлевские чтения. Сборник докладов XVI Международной научно-технической конференции, посвященной памяти академика РАН С.В. Яковлева. М., 2021. –С. 48-55.