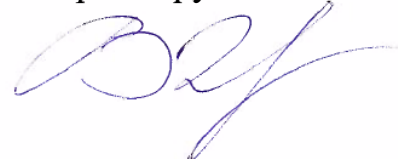


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

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, строительные системы
охраны водных ресурсов

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Первов Алексей Германович

Москва 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Формирование отложений малорастворимых солей при эксплуатации установок обратного осмоса и нанофильтрации	14
1.2. Факторы, влияющие на образование отложений малорастворимых солей в установках ОО и НФ	17
1.3. Методы предотвращения образования отложений малорастворимых солей на поверхности мембран	19
1.3.1. Умягчение воды методом ионного обмена перед УОО	19
1.3.2. Дозирование кислоты перед УОО	20
1.3.3. Дозирование фосфатов перед УОО	21
1.3.4. Использование ингибиторов осадкообразования	21
1.4. Экспериментальное изучение эффективности ингибиторов	24
1.4.1. Испытания по определению эффективности ингибиторов в статических условиях	27
1.4.2. Испытания по определению эффективности ингибиторов в динамических условиях	29
1.5. Влияние микро- и наночастиц на процессы образования осадков малорастворимых солей в УОО	32
1.6. Технологические и экономические аспекты эффективного применения ингибиторов и пути совершенствования мембранных установок	34
1.7. Применение ингибиторов с флуоресцентными метками	38
1.8. Выводы по 1 главе	39
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	41
2.1. Экспериментальная мембранная установка и общая методика проведения экспериментов	41
2.2. Материалы и оборудование, использованные в работе	44
2.2.1. Ингибиторы	44

2.2.2. Лабораторное оборудование и методики	45
2.3. Цели и задачи экспериментов	47
2.4. Программа экспериментов по ингибированию отложений карбоната кальция	48
2.5. Результаты экспериментов	50
2.6. Эксперименты по опреснению воды, содержащей сульфат кальция	67
2.6.1. Постановка эксперимента по опреснению воды с высоким содержанием сульфата кальция	67
2.6.2. Предполагаемый механизм ингибирования гипса PAA-F1 в процессе опреснения методом обратного осмоса	71
2.7. Выводы по 2 главе	72
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ТИПА ИНГИБИТОРА И МЕМБРАНЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МЕМБРАННЫХ УСТАНОВОК	74
3.1. Закономерности образования отложений карбоната кальция в мембранном аппарате	74
3.2. Определение состава фосфонатных ингибиторов	75
3.3. Определение эксплуатационных показателей мембранных установок	77
3.4. Испытания с нанофильтрационными мембранами	80
3.5. Особенности применения ингибиторов в схемах опреснения морских и подземных минерализованных вод	82
3.6. Современные схемы опреснения морской воды	82
3.7. Выводы по 3 главе	88
ГЛАВА 4. ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ	90
4.1. Проведение испытаний в полупроизводственных условиях	90
4.2. Техничко-экономическое сравнение схем очистки подземных вод на основе ОО и НФ	97
4.3. Выводы по 4 главе	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

108

ПРИЛОЖЕНИЯ

121

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ОО	обратный осмос
УОО	установка обратного осмоса
НФ	наночелювтрация
АТМР (НТФ)	нитрилотриметилфосфоновая кислота
РВТС	2-фосфонбутан-1,2,4-трикарбоновая кислота
НМР (ГМФН)	гексаметафосфат натрия
НЕРР (ОЭДФ)	оксиэтилидендифосфоновая кислота
МИДФ	метилиминодиметиленфосфоновая кислота
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ЯМР	ядерно-магнитный резонанс
КП	концентрационная поляризация
гидравлический КПД	отношение расхода пермеата к расходу подаваемой на элемент исходной воды
КИ или SDI	коллоидный индекс (Silt Density Index)
трилон Б	динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты
ICP	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ДЛС	Динамическое лазерное рассеивание
СIP	Название емкости для приготовления рабочего моющего раствора
К	Коэффициент концентрирования

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

К важным достоинствам метода обратного осмоса (ОО) относится его универсальность в удалении самого широкого спектра растворенных в воде минеральных и органических примесей, а также высокая степень извлечения солей при умеренном рабочем давлении [1-4]. Этим объясняется огромное разнообразие областей применения ОО, как по назначению, так и по типам обрабатываемой воды. В мире эксплуатируется порядка 16 000 опреснительных установок суммарной производительностью более 95 млн.м³/сут, и около 80% из них приходится на обратный осмос [5]. Мощность крупнейшей в мире опреснительной станции ACWA Power's Rabigh 3 Independent Water Plant в Саудовской Аравии составляет 600 000 м³/сут. Низкие капитальные и эксплуатационные затраты позволили методу ОО захватить значительную долю рынка опреснения и стать лидирующим методом по опреснению и обессоливанию воды [6, 7].

Для России проблема дефицита питьевой воды остро стоит для жителей Крыма и ряда областей Прикаспийского региона. Её успешное решение может быть связано с применением обратного осмоса для опреснения как артезианской, так и морской воды. Кроме того, для России характерно широкое применение установок обратного осмоса на промышленных предприятиях и на объектах, удалённых от источников централизованного водоснабжения. Количество пользователей установок обратного осмоса в целом по стране можно оценить в несколько десятков тысяч, и это количество неуклонно растёт [8, 9].

Одним из основных ограничений в эффективном применении обратного осмоса является загрязнение мембран [10-12]. Высокая степень извлечения пермеата (до 95-97%) влечет за собой концентрирование малорастворимых солей, присутствующих в исходной воде, и увеличивает вероятность их осаждения на мембранах [13, 14]. Скорость образования отложений возрастает

из-за концентрационной поляризации, которая приводит к увеличению концентрации солей, находящихся вблизи поверхности мембраны.

Большое влияние на образование отложений в процессе обратноосмотического опреснения оказывают гидродинамические условия в напорном канале. Движение воды вдоль поверхности мембраны и скорость фильтрования, являются определяющим фактором выпадения осадков малорастворимых солей. При низких скоростях транзитного потока существенное значение приобретают броуновское движение и поверхностные силы взаимодействия частиц осадка и мембраны [15, 29]. А при низких скоростях фильтрования и малых размерах частиц осадка броуновское движение оказывает большое влияние на процесс осаждения.

Из-за значительного влияния на производительность и селективность мембранного разделения и, следовательно, на величину эксплуатационных затрат, контроль за образованием отложений имеет первостепенное значение [1]. Для бесперебойного и эффективного функционирования установок ОО стадия предварительной обработки воды считается крайне важной. Большинство методов предварительной обработки направлены либо на ограничение концентрации малорастворимых солей в исходной воде, либо на контроль pH, либо на дозирование ингибиторов осадкообразования [1, 16].

В качестве эффективного метода предотвращения образования отложений малорастворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} все чаще используют ингибиторы осадкообразования – антискаланты. Дозирование в исходную воду ингибиторов позволяет замедлить процесс образования кристаллических осадков, тем самым предотвратить агрегацию выпавших кристаллов и их осаждение на поверхности мембран [17]. Чаще всего, ингибиторы изготавливают на основе нитрилотриметанфосфоновой (НТФ), оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ) или фосфобутантрикарбоновой (РВТС) кислот, а также производных полиакриловой, полиаспаргиновой и малеиновой кислот.

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 за образованием 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. А 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 технологической 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 недооцененными преимущества применения нанофильтрации 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 нанофильтрационных 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 Ca^{2+} и 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:

- 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 124 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Формирование отложений малорастворимых солей при эксплуатации установок обратного осмоса и нанофильтрации

Как известно, образование отложений происходит всякий раз, когда концентрация соли с низкой растворимостью в воде превышает ее предел растворимости (табл. 1.1) [23]. Увеличение концентрации солей в установках обратного осмоса и нанофильтрации происходит вследствие постоянного отвода чистой воды – пермеата. Поэтому в потоке концентрата количество солей с низкой растворимостью становится равным или превышающим их равновесные концентрации, и когда достигаются эти значения, в мембранных установках происходит образование отложений.

Таблица 1.1

Значения произведения растворимости различных солей, вызывающих образование отложений на мембранах [23]

Соль	ПР соли при 25 °С
CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$
CaSO_4	$9,1 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$
SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaHPO_4	$2,7 \cdot 10^{-7}$

Согласно литературным данным, образование кристаллических отложений малорастворимых солей в установках обратного осмоса может протекать в соответствии с двумя альтернативными моделями (рисунок 1.1): объемная кристаллизация, при которой формирование кристаллических осадков происходит в объеме концентрата, и поверхностная кристаллизация, когда образование отложений происходит на поверхности мембраны [24, 25].

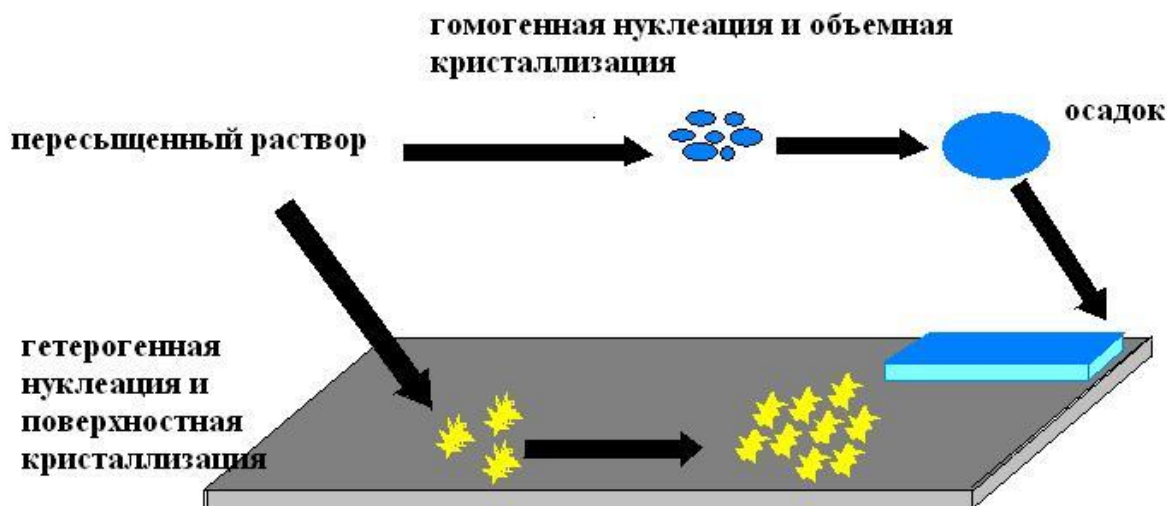


Рисунок 1.1 – Схематическая иллюстрация двух различных моделей механизма зарождения и кристаллизации, показывающая место образования зародышей и кристаллов для гомогенных и гетерогенных процессов кристаллизации.

Образование кристаллических отложений на обратноосмотических мембранах может протекать по любой из двух моделей, которые, в свою очередь, зависят как от условий эксплуатации, так и от характеристик поверхности мембраны [26]. Основное различие между этими двумя моделями состоит в том, что в первом случае при гомогенной кристаллизации осадок образуется в объеме жидкости и уже потом выпадает на поверхности мембраны, а во втором случае при гетерогенной кристаллизации осадок образуется на поверхности мембраны, взаимодействуя с неровностями мембраны как центрами кристаллизации [27].

Кристаллические осадки образуются в несколько стадий: вначале образуются зародыши, состоящие из осадкообразующих ионов, которые, приобретая стабильность, агломерируют с образованием кристаллов соли. Образование зародышей может также происходить по двум основным сценариям: гомогенный – зародыши образуются в объеме раствора и гетерогенный – зародыши образуются на поверхности, которая может быть

либо мембраной, погруженной в воду, либо взвешенным твердым веществом в объеме раствора. Модель гетерогенного механизма образования зародышей энергетически более выгодная, т.к. в этом случае уже есть центр кристаллизации. Однако следует отметить, что объемное зародышеобразование и/или кристаллизация не обязательно являются гомогенными, так как это может происходить на суспендированном твердом теле вдали от поверхности мембраны.

Существуют противоречивые мнения относительно реального механизма образования кристаллических отложений в обратноосмотических установках. Так, например, проведенные профессором Первовым А.Г. исследования с использованием фильтр-прессных аппаратов, показывают преобладание гомогенного процесса образования осадков [20]. Это связано с высокой степенью пересыщения, достигаемой за счет концентрирования солей в так называемых застойных зонах, т.е. в областях, где турбулизатор контактирует с поверхностью мембраны. Эти зоны впоследствии являются источником кристаллов, которые разносятся по всей поверхности мембраны и постепенно формируют сплошной слой кристаллического осадка [28].

Ряд других исследователей склоняется к поверхностной кристаллизации, т.к. время индукции, необходимое для объемной кристаллизации, намного больше, чем время пребывания соленой воды в рулонных мембранных элементах [21]. Так, например, в экспериментах проведенными Коэнном и его коллегами [30], которые изучали выпадение осадка CaSO_4 путем непосредственного наблюдения роста кристаллов в реальном времени с использованием специально разработанной установки, обнаружено, что с покрытием мембраны осадком CaSO_4 скорость образования новых кристаллов уменьшается, а толщина слоя осадка увеличивается за счет контролируемого диффузией роста кристаллов, уже присутствующих на поверхности.

Также получены некоторые результаты, которые предполагают существование двойного механизма. Исследования [31], проведенные на нанофильтрационных мембранах в разное время года и с разными

температурами воды, показывают, что при температуре 20 – 30 °С частицы осадка CaCO_3 и CaSO_4 очень малого размера (~ 1 мкм) расположены на поверхности мембраны, что указывает на гетерогенное зародышеобразование или образование кристаллических осадков в объеме концентрата. С другой стороны, изображения, полученные с помощью СЭМ, показали наличие плотно упакованных кристаллов соли на загрязненной поверхности после работы при более низких температурах ($\sim 10^\circ\text{C}$), указывающие на гетерогенное зародышеобразование или кристаллизацию на поверхности мембраны.

На основе сказанного выше можно сделать заключение, что преобладание того или иного механизма зависит от разных факторов, таких как: степени локального перенасыщения; гидродинамики; температуры и рН питательной воды; присутствия загрязняющих веществ.

1.2. Факторы, влияющие на образование отложений малорастворимых солей в установках ОО и НФ

а) качество исходной воды

Качество исходной воды и ее склонность к образованию осадка является ключевым фактором, оказывающим влияние на образование осадка в мембранных аппаратах. Гидравлический КПД установки обратного осмоса (УОО), соотношение расхода исходной воды и расхода сбрасываемого концентрата, а также селективность мембран зависит от качества исходной воды.

Высокое содержание в воде солей жесткости – кальция и магния, а также других осадкообразующих солей, например кремния, алюминия или железа, с большей вероятностью повлечет загрязнение мембраны обратного осмоса, чем низкое содержание этих солей в исходной воде. Как уже отмечалось, в концентрате обратноосмотических и нанофильтрационных аппаратов, вследствие отвода пермеата, в концентрате происходят процессы пересыщения по некоторым осадкообразующим ионам. В ходе

обратноосмотического опреснения воды происходит постоянный отвод не только растворителя H_2O , но и части углекислоты. Это приводит к сдвигу углекислотного равновесия с избытком карбонатных ионов, которые взаимодействуют с солями Ca^{2+} до образования $CaCO_3$. Образующийся карбонат кальция ($CaCO_3$) выпадает в осадок ввиду его низкой растворимости в воде [32].

Увеличение производительности установки по пермеату приводит к тому, что малорастворимые соли накапливаются на поверхности мембраны быстрее. Накопившиеся осадкообразующие ионы в пограничном слое вблизи поверхности мембраны быстрее достигают предела растворимости, чем в остальном объеме раствора, что приводит к ускоренному образованию отложений на поверхности мембраны. Повышение гидравлического КПД возможно до определенного предела, пока значение осмотического давления концентрата из-за роста его солесодержания не приблизится к давлению питательной воды.

Следовательно, чтобы снизить вероятность образования отложений на поверхности мембраны, необходимо учитывать осмотическое давление раствора и предел растворимости осадкообразующих ионов.

б) концентрационная поляризация

Концентрационная поляризация (КП) – явление, которое приводит к формированию у поверхности мембраны тонкого пограничного слоя, в котором концентрация растворенного вещества оказывается больше, чем в исходном растворе [33]. Увеличение концентрации солей в пограничном слое может вызвать локальное пересыщение. Так как часть воды отводится в пермеат, по ходу движения воды вдоль поверхности мембраны увеличивается концентрация солей и чем ближе к концу мембраны подходит вода, тем выше будет их содержание, что влечет за собой выпадение осадка.

На КП влияют коэффициенты диффузии солей, селективность мембраны, поток пермеата и гидродинамика раствора [34]. По мере накопления растворенных веществ вблизи поверхности мембраны, перенос молекул

растворителя, происходящий за счет конвективной диффузии, становится незначительным. Это приводит к уменьшению коэффициента массопереноса и последующему увеличению концентрационной поляризации вдоль мембраны [35]. Эффект КП уменьшается с повышением продольной скорости и увеличением ширины напорного канала. В УОО это реализуется с помощью локального перемешивания за счет использования турбулизирующей сетки в рулонных мембранных элементах.

в) гидростатическое давление

При опреснении воды методом обратного осмоса и нанофльтрации на полупроницаемые мембраны действует гидростатическое давление, которое напрямую зависит от содержания соли в воде. С ростом рабочего давления увеличивается солеудержание, а проницаемость растворенного вещества уменьшается. Постоянное давление в процессе работы УОО способствует уплотнению тонкого слоя осадка на поверхности мембраны, непрерывно нарастающего по толщине, одновременно с этим уменьшается проницаемость растворителя (воды) через мембрану.

1.3. Методы предотвращения образования отложений малорастворимых солей на поверхности мембран

Как уже отмечалось выше, установки ОО и НФ подвержены загрязнению неорганическими соединениями. Вследствие чего образуется слой осадка, негативно сказывающийся на параметрах работы мембранной установки. Предварительная подготовка – это неотъемлемая часть водоподготовительных установок с использованием ОО. Несмотря на то, что предварительная обработка увеличивает капитальные затраты на установку, эти дополнительные затраты компенсируются за счет уменьшения эксплуатационных затрат (на техническое обслуживание УОО). Выбор конкретного способа предварительной обработки должен основываться исходя из оценки качества очищаемой воды.

1.3.1. Умягчение воды методом ионного обмена перед УОО

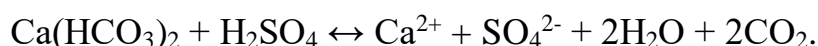
Подпитка установок обратного осмоса умягченной водой – наиболее эффективный способ предотвращения образования осадков солей жесткости [29, 36]. В практике подготовки воды перед обратным осмосом возможно применение как реагентного умягчения, так и умягчения методом ионного обмена.

Метод ионного обмена является самым затратным как по капитальным, так и по эксплуатационным расходам, поэтому его применение в качестве предварительной подготовки может быть оправдано при обессоливании вод с низкой минерализацией [37].

1.3.2 Дозирование кислоты перед УОО

Одним из наиболее распространенных приемов предотвращения образования отложений в мембранных аппаратах ОО и НФ является подкисление исходной воды перед ее обессоливанием. Определение дозы кислоты проводят экспериментальным способом.

В процессе дозирования кислоты, серной либо соляной, происходит нарушение углекислотного равновесия в воде, разрушение гидрокарбонатов за счет уменьшения величины рН воды и последующей реакции:



Однако традиционно предпочтение в водоподготовке отдавалось серной кислоте, как менее коррозионно-активной, но при подкислении серной кислотой увеличение количества сульфатов в воде, подаваемой на обратноосмотическую установку, может провоцировать образование отложений сульфата кальция на мембранах [29].

Подача серной кислоты перед УОО обычно используется для контроля образования карбоната кальция. Карбонат кальция является наиболее распространенным соединением при опреснении маломинерализованных вод [38].

Для предотвращения карбонатных отложений, подкисление исходной воды перед установками обратного осмоса, ведут до рН 5,5, т.к. при таком рН не происходит перехода бикарбонат ионов в карбонаты [32].

Стоит учитывать, что подкисление исходной воды перед УОО также приводит к понижению рН пермеата, что стоит учитывать на последующих этапах обработки при получении обессоленной воды во избежание роста эксплуатационных затрат. Кроме того, применение химически агрессивных кислот требует соблюдения нормативов промышленной безопасности (использование противогазов, защитных костюмов и т.д.) [39].

1.3.3. Дозирование фосфатов перед УОО

Длительное время во всем мире для предотвращения образования отложений в мембранных аппаратах обратного осмоса применялся гексаметафосфат натрия (ГМФН) [29]. Принцип работы ГМФН заключается в диспергировании уже образовавшихся частиц сульфата или карбоната кальция до формы стабильных коллоидов и последующим выносом их из обратноосмотических аппаратов.

Недостатками ГМФН является его гидролитическая стабильность и плохая растворимость. ГМФН быстро гидролизуется в воде до ортофосфата, который бесполезен в качестве ингибитора образования отложений; поэтому свежий раствор ГМФН следует замешивать ежедневно. Причем процесс гидролиза ГМФН в ортофосфаты интенсифицируется с ростом температуры [29]. Также наличие в сточных водах концентрата с высоким содержанием фосфора осложняет их обработку на городских очистных сооружениях, а при сбросе в водоемы вызывает их эвтрофикацию.

Поэтому с развитием и широким распространением мембранных технологий опреснения и обессоливания воды ГМФН, несмотря на свою эффективность, стал все меньше соответствовать современным требованиям, что явилось стимулом для поиска более эффективных соединений [21].

1.3.4. Использование ингибиторов осадкообразования

В настоящее время использованию ингибиторов (антискалантов) отводится ведущая роль в предотвращении осадкообразования в мембранных аппаратах ОО и НФ. Этот метод получил широкое распространение за счет невысоких дозировок, высокой эффективности и малых капитальных затрат [29]. Антискаланты (также известные как ингибиторы образования отложений или изолирующие агенты) используются для минимизации возможности образования отложений на поверхности обратноосмотических мембран.

Применение ингибиторов основано на следующих их способностях [8, 29, 40]:

- пороговый эффект – способность удерживать перенасыщенные соли в растворе, в том числе за счет комплексообразования;
- торможение роста и модификация кристаллов – блокировка центров роста зародышей кристаллов; образование двойного электрического слоя, обеспечивающего защиту от дальнейшей агрегации; изменение формы кристаллов, в результате чего образуются округлые, не прилипающие к мембране кристаллы;
- дисперсия – способность передавать кристаллическим осадкам сильно отрицательный заряд, тем самым разделяя их и предотвращая формирование плотного слоя осадка;
- способность обеспечивать стерическую или структурно-механическую стабилизацию мелких кристаллов.

В настоящее время большинство используемых ингибиторов являются производными фосфонатов, таких как амино-трис-метилефосфоновая кислота, 1-гидроксиэтиллиден-1, 1,1-дифосфоновая кислота и 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота.

Производные фосфонатов применяются для предотвращения образования отложений сульфата кальция и бария и ингибирования образования отложений карбоната кальция. Фосфонаты снижают скорость осаждения солей, превышающих произведение их растворимости. Эти

ингибиторы особенно эффективны для систем опреснения маломинерализованных и соленых вод с высокими значениями рН для улучшения удаления бора. Помимо отложений кальция, другими неблагоприятными отложениями, влияющими на работу УОО и НФ, являются карбонат магния и гидроксид магния.

В настоящее время в качестве ингибиторов солеотложений широкое применение получили полимерные продукты на основе полиакриловой кислоты (полиакрилаты) и малеиновой кислоты. Они действуют по принципу двойного электрического слоя, предотвращая образование отложений на поверхности мембран.

Важно выбирать правильный ингибитор образования отложений для конкретного применения. Например, полиакрилаты несовместимы с коагулянтами, используемыми для предварительной обработки морской воды, и поэтому не рекомендуются для таких применений. Присутствие железа в исходной воде может вызвать осаждение и загрязнение мембран некоторыми типами ингибиторов.

В таблице 1.2 приведены некоторые ингибиторы, выпускаемые отечественными и зарубежными производителями (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Ингибиторы, используемые на действующих опреснительных установках

№	Ингибитор	Фирма-изготовитель	Действующее вещество	Примечание	Место применения
1	2	3	4	5	6
1	PermaTreat 191 (PC-191)	Nalco Company, USA	Фосфонаты	Стабилен, по сравнению с ГМФН	-
2	Complex Z74	–	Смесь полифосфатов	Ингибирует CaSO ₄	Саудовская Аравия

3	Flocon-100	Pfizer Inc., USA	Полимер на основе акриловой кислоты	Ингибирует CaSO ₄ и CaCO ₃	Tanajb, kinkKhaled Air- port
4	TRC-233	Calgon Corp., USA	Сополимер акриловой и сульфоновой кислот	Ингибирует CaSO ₄ и CaCO ₃	-

Окончание таблицы 1.2

1	2	3	4	5	6
5	EL-5600	Calgon Corp., USA	Смесь поликарбоксилатов и фосфонатов	Приготовлен на основе TRC-233	Roswell, NM
6	Гидрохим 520	ООО «Гидротехинжи ниринг»	Натриевые соли фосфоновых кислот фосфонокарбоксилат	-	Зарубежнефть добыча Харьяга
7	Аминат К	АО «ЭКОС-1»	Натриевые соли метилиминодиметилфосфоновой и нитрилтриметилфосфоновой кислот	Ингибирует CaSO ₄ и CaCO ₃	Штарк энерджи Серов (ТЭЦ) г.Серов
8	ЭКОТРИТ М-11	ООО «ВОДЭКО»	Натриевые соли фосфоновых кислот	-	ВЗУ г.Люберцы
9	ЭКОСКЕЙЛ- 902С	ООО «ЭКОЭНЕРГО»	Натриевые соли фосфоновых кислот	-	ПАО «ОГК-2» ТГРЭС
10	АМТЕК РО-1	АО «ЭКОС-1»	Нейтральный водный раствор смеси	Ингибирует CaSO ₄ и CaCO ₃	АО «ЭКОС-1» г.Старая Купавна

			поликарбонатов и фосфонатов		
11	АМТЕК РО-2	АО «ЭКОС-1»	Нейтральный водный раствор смеси поликарбонатов	Ингибирует CaSO ₄ и CaCO ₃	-

1.4. Экспериментальное изучение эффективности ингибиторов

Обзор экспериментальных работ, посвященный изучению проблемы малорастворимых осадков, показал, что у авторов нет единого мнения в отношении модели образования отложений [29, 41, 42]. Вопросы изучения ингибирования малорастворимых солей традиционно находятся в фокусе интереса как российских, так и зарубежных ученых, причем тематика их публикаций в основном относится к результатам экспериментальных лабораторных исследований. Во взглядах исследователей на механизмы ингибирования также до сих пор нет однозначного мнения.

Эксперименты по применению ингибиторов в обратном осмосе можно разделить на 4 группы:

- химические эксперименты, проводимые в статических условиях, изучающие закономерности роста кристаллов (в основном, гипса) в пересыщенных растворах и влияние ингибиторов на эти процессы. С помощью этих экспериментов изучается механизм ингибирования, оцениваются свойства ингибиторов разного типа, а также влияние на степень ингибирования химического состава воды;
- эксперименты по изучению процессов обратного осмоса в лабораторных мембранных ячейках, где реализуется тупиковый режим фильтрации. По мнению некоторых авторов, лабораторные исследования, проведенные на таких установках, позволяют моделировать любые условия в работе УОО;

- эксперименты по испытанию ингибиторов, проведенные на полупромышленных или лабораторных установках с рулонными мембранными элементами. Такие эксперименты позволяют оценить реальные процессы, происходящие в обратноосмотических аппаратах, однако контролировать чистоту экспериментов и их воспроизводимость становится сложнее;
- опытно-промышленные испытания на действующих установках, где результаты испытаний позволяют лишь сделать вывод о возможности промышленного применения ингибиторов, но оставляют открытыми вопросы относительно механизма ингибирования и механизма формирования осадка, так как не дают численных значений о влиянии ингибиторов на скорость роста отложений в зависимости от условий.

Мнения большого количества авторов, относительно гетерогенного механизма образования осадков в УОО, основываются на том, что образование кристаллических осадков идет на поверхности мембраны, а сами осадки растут на ее «активных центрах» [20, 43-46]. Таким образом, задача ингибитора солеотложений – подавление этих центров кристаллообразования, которые, как предполагается в рамках этой теории, расположены на мембранах. Большинство исследователей так или иначе описывает в своих работах этот механизм действия ингибиторов, представляя по-разному развитие процесса ингибирования и применяя различные методики эксперимента. Как следствие имеют некоторые отличия и критерии оценки эффективности ингибиторов. Можно предложить следующую классификацию механизма действия антискалантов и оценки их влияния на процесс кристаллообразования [47]:

- присутствие ингибитора в пересыщенном растворе значительно замедляет рост кристаллов, однако действие ингибитора ограничено по времени. После определенного временного отрезка, которое называется индукционным периодом, кристаллы начинают расти со скоростью, характерной для тех же условий, но без присутствия

ингибитора [48-51]. Чтобы обеспечить действие антискаланта по предотвращению образования солеотложений на мембранах, продолжительность пребывания обрабатываемой воды в мембранных аппаратах должна быть не дольше индукционного периода. Для симуляции такого механизма исследователи проводят статические эксперименты, например, в работах Нанколласа, который один из первых предложил такой взгляд на процесс ингибирования, описываются опыты по внесению затравочных кристаллов в пересыщенные растворы [52, 53]. Таким образом, чем продолжительнее оказывается индукционный период, тем эффективнее считается ингибитор. Однако этот метод не соответствует в точности процессам, имеющим место при обратном осмосе в мембранных аппаратах, так как исключает стадию зародышеобразования.

- некоторыми исследователями делалось предположение, что ингибитор влияет на растворимость сульфата кальция, повышая ее в водных растворах. Как следствие, возможно увеличивать степень концентрирования без опасности выпадения осадка. Состоятельность этой версии была экспериментально проверена Маршаллом [42, 54], который сделал вывод, что ингибитор влияет не на растворимость гипса, а на скорость роста кристаллов;
- присутствие ингибитора в растворе увеличивает степень пересыщения, при котором будет наблюдаться начало кристаллообразования. Попытки определить опытным путем наибольшие степени пересыщения в аппаратах обратного осмоса, при которых на мембранах не будут образовываться кристаллические осадки, были предприняты в работах [55, 56];
- наконец, многие исследователи описывают антискаланты как вещества, которые лишь замедляют процесс осадкообразования, а не полностью его останавливают. Как следствие, видимый эффект от

добавления ингибитора заключается в уменьшении количества кристаллического осадка, накопленного за определенный период эксплуатации мембранной установки [45, 58, 59].

Последняя точка зрения, описанная в работах [45, 58, 59], является обобщением всех возможных механизмов ингибирования и следствием опыта эксплуатации. Такой взгляд, что ингибитор просто уменьшает скорость образования отложений, во многом достаточен для эксплуатации УОО, так как специалистам, проектирующим и обслуживающим мембранные установки важно рассчитать скорость накопления осадка в зависимости от исходных данных и типа применяемого ингибитора и периодичность химической регенерации мембранных аппаратов. Поэтому исследователи, разделяющие такой подход, проводят эксперименты в условиях, максимально приближенных к промышленным, и стараются глубоко проникать в происходящие механизмы ингибирования.

Подробное описание используемых методов оценки эффективности ингибиторов по предотвращению процессов осадкообразования приводятся ниже.

1.4.1. Испытания по определению эффективности ингибиторов в статических условиях

Одним из возможных способов оценки эффективности ингибитора является метод, основанный на статическом лабораторном исследовании, также называемого «лабораторными испытаниями» или «статическими испытаниями в сосуде».

Основоположниками этого метода исследований можно считать Нанколоса и Ван Росмалена. Авторами в начале 80-х годов прошлого столетия были опубликованы обзоры, в которых была дана обобщающая оценка всех существующих методик испытаний ингибиторов. Ван Росмален и Нанколос также рекомендовали свои методики для испытания ингибиторов, рекомендуемых для применения в обратном осмосе. Имеется в виду

обобщенная статья Ван Росмалена [48, 58] и статья Амьеда [60], использующего методику Нанколоса.

Эти методики, по существу, обеспечивают измерение объемного осаждения кристаллических отложений из его перенасыщенного раствора как функции времени. Эти методики используют рост затравочных кристаллов, т.е. в сосуд с пересыщенным раствором вводятся уже заранее выращенные кристаллы, кинетику роста которых после введения в раствор можно изучать, измеряя трилонометрически снижение содержания ионов кальция через определенные промежутки времени.

Предполагается, что эффективность представлена степенью замедления выпадения осадков в заданное время. Условия, в которых проводятся испытания, часто меняются, хотя испытания в лабораторных стаканах были стандартизированы Национальной ассоциацией инженеров по коррозии (NACE) [61].

По мнению исследователей, работающих по методике «статических испытаний в сосуде» [48], введение готовых кристаллов позволяет получить «правильные, хорошо воспроизводимые результаты» стадии зародышеобразования.

Другой вариант статических испытаний также основан на использовании пересыщенных растворов, в которые добавляется ингибитор, но уже без затравочных кристаллов. Для определения начала стадии зародышеобразования периодически измеряют концентрацию кальция в солевом растворе, или, что еще проще, непрерывно измеряют его электропроводность [8]. Редкое изменение этих показателей будет свидетельствовать о массовом формировании зародышей кристаллов. Также для этих целей практикуют измерение количества микрочастиц в растворе. Максимальная величина пересыщения, при которой начинается зародышеобразование, будет определять эффективность ингибитора.

На основе описанных экспериментов делаются заключения об эффективности тех или иных антискалантов и их рекомендуемым дозировкам,

в зависимости от жесткости исходной воды. Данная информация используется в программах расчета мембранных установок, предлагаемых всеми ведущими производителями мембран. Автором диссертации вместе с коллегами, однако, были получены экспериментальные данные, показывающие, что в определенном диапазоне жесткости исходной воды способность ингибитора замедлять осадкообразование на мембранах мало зависит от его дозировки [62].

Результаты статических испытаний часто плохо коррелируют с полевыми испытаниями [61, 63]. Многие факторы, такие как кинетика реакции, скорость реакции и состав воды, переменные температуры и давления, рост кристаллов и количество, и размер твердых частиц, могут существенно повлиять на фактическое образование кристаллов в полевых условиях.

1.4.2. Испытания по определению эффективности ингибиторов в динамических условиях

Условия проведения экспериментов в статических условиях далеки от тех условий, в которых зарождаются кристаллы карбоната и сульфата кальция и формируется осадок малорастворимых солей в обратноосмотических аппаратах. В частности, это и проточный режим, и постепенное концентрирование, и стратификация концентрации солей по высоте и длине напорного канала мембранного элемента. Очевидно, что исследования механизма действия ингибиторов желательно проводить в условиях, приближенных к реальным условиям в мембранных установках [63]. Испытания ингибиторов в таких условиях, называемых динамическими, проводятся на проточных мембранных ячейках (с плоской листовой мембраной) или мембранных элементах (с трубчатой или спирально навитой мембраной) либо в проточном режиме (без и с рециркуляцией концентрата и фильтрата), либо с постепенным концентрированием исходного раствора за счет рециркуляции концентрата. Для сравнительной оценки эффективности

ингибиторов в условиях, максимально приближенных к реальным, используют пилотные системы ОО.

Многие исследователи проводят испытания по оценке эффективности ингибиторов применительно к обратноосмотическим установкам на мембранных ячейках. В данном случае хочется выделить Д. Логана с соавторами, эксперименты С. Кимуры и М. Окадзаки, а также эксперименты Лэрри Рейтса [45, 55].

Д. Логан проводил исследования на круглой проточной мембранной ячейке из нержавеющей стали, в которую помещалась ацетатцеллюлозная мембрана [55, 57]. Эксперимент заключался в постоянном концентрировании исходного раствора в течение 70 ч, которое производилось путем возврата концентрата в бак исходной воды и постоянного отвода пермеата. Исследования проводились на модельном растворе следующего состава: NaCl – 2 г/л, SO₄ – 2,5-3,25 г/л, Ca²⁺ – 0,7-0,75 г/л, pH 6-7. Постепенно в циркулирующем растворе увеличивается концентрация сульфатов и ионов кальция и начинается выпадение осадка. В данном случае авторами была предпринята попытка выяснить вопрос о применимости ингибиторов для воды, способной образовывать пересыщенные растворы, поэтому в растворах определялись максимальные концентрации CaSO₄, при которых начиналось осадкообразование.

Кимура [45] в своих экспериментах определял скорость роста осадка сульфата кальция в присутствии ингибиторов в зависимости от степени пересыщения. В качестве ингибиторов использовались ГМФН и коммерческий ингибитор, обозначенный как EL-2438 (Wako Pure Chemical Co. USA). Опыты проводились в циркуляционном режиме на лабораторной установке с трубчатой мембраной при давлении 40 и 50 атм. Изменение степени пересыщения у поверхности мембраны в процессе осадкообразования в экспериментах Кимуры рассматривалась как функция изменения производительности мембраны [45]:

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{K}\right), \quad (1.1)$$

где C_m – концентрация солей на мембране, C_p – концентрация солей в пермеате, C_b – концентрация солей в концентрате, J_v – объем исходной воды, K – коэффициент массопереноса.

С уменьшением производительности, по мнению Кимуры, падает уровень концентрационной поляризации, а поэтому и скорость осадкообразования становится меньше. В результате экспериментов [45] Кимура делает вывод, что ингибиторы, адсорбируясь на активных центрах мембраны, исключали центр кристаллообразования, тем самым замедляя скорость осадкообразования.

Как уже отмечалось выше, многие исследователи определяли степень пересыщения исходного раствора, при которой начинается образование зародышей кристаллов, и влияние ингибитора на эту величину. Первов с соавторами в своих работах [20, 64, 65] экспериментально подтверждает гипотезу, суть которой состоит в том, что ингибитор блокирует и замедляет рост кристаллов на протяжении всего процесса кристаллообразования. Была установлена взаимосвязь между размерами и количеством кристаллов, образовавшихся в мембранных аппаратах после цикла концентрирования, и измеренной эффективностью ингибитора (количеством выпавшего в осадок карбоната кальция). Как известно из теории зародышеобразования [66], количество образующихся в единицу времени зародышей кристаллов прямо зависит от степени пересыщения, при этом размеры образующихся далее кристаллов уменьшаются с повышением скорости зародышеобразования или степени пересыщения раствора. Отсюда авторы [20, 64, 65] делают вывод, что ингибитор сдерживает не только рост кристаллов, но и непосредственно влияет на процесс образования их зародышей, то есть перестает «сдерживать» рост кристаллической решетки при более высоких степенях пересыщения. Как следствие, в присутствии более эффективного ингибитора образуется большее количество кристаллов меньшего размера. Влияние ингибитора на

последующий рост кристаллов, помимо прочего, подтверждается наблюдаемыми искажениями, которые вносит наличие ингибитора в структуру кристаллов, обнаруженных в мембранном аппарате.

Исходя из литературного обзора, наиболее близким по принципу работы и условиям, протекающим в мембранных аппаратах, являются исследования с рулонными мембранными элементами меньшего типоразмера, например, мембран типоразмера 1812 или 2521. Использование данной методики позволяет моделировать условия гидродинамики и процессов образования осадков, протекающие в промышленных установках. Поэтому для дальнейших исследований по механизму действия ингибиторов выбран именно этот способ проведения исследований.

1.5. Влияние микро- и наночастиц на процессы образования осадков малорастворимых солей в УОО

На протяжении последних 10-15 лет большинство конструируемых установок обратного осмоса оснащается предварительной очисткой воды на основе ультрафильтрации [67, 68]. Классические схемы предочистки, включающие реагентную обработку коагулянтами и флокулянтами, отстаивание/осветление и фильтрование на фильтрах с зернистой загрузкой, не обеспечивают необходимую степень очистки воды от взвешенных веществ, характеризующую для обратноосмотических установок индексом плотности ила (SDI). Ультрафильтрация, напротив, гарантирует почти полное удаление мелкодисперсных примесей из воды, что значительно уменьшает образование коллоидного осадка на поверхности обратноосмотических мембран. Наличие слоя осадка влияет на гидродинамические условия в приповерхностном слое и на диффузию солей из него обратно в поток воды. Как следствие, увеличивается степень концентрационной поляризации и интенсивность образования уже кристаллических осадков на поверхности мембран.

Такое объяснение влияния ультрафильтрационной предподготовки на эксплуатацию систем обратного осмоса не удовлетворяет полностью

некоторых специалистов, которые считают, что существует еще один фактор, связанный с формированием солеотложений на обратноосмотических мембранах [69-71]. Известно, что для начальной стадия формирования кристаллов тесно связана с наличием и доступностью в растворе центров кристаллообразования. Их отсутствие может значительно отсрочить и замедлить формирование кристаллов. Ультрафильтрация убирает из воды большинство взвешенных и коллоидных частиц, которые могут являться центрами кристаллизации, и за счет этого дополнительно снижает интенсивность образования осадков малорастворимых солей в мембранных аппаратах, увеличивая срок их службы и межпромывочные интервалы [69-71].

Существует и обратный подход для борьбы с солеотложениями – это, напротив, внесение в раствор большого количества мелкодисперсных примесей. Кристаллы массово выпадают в объеме раствора, а не на стенках теплообменного оборудования и трубопроводов, а образующийся осадок можно затем легко отделить при помощи известных методов. В качестве искусственной «затравки» применяют наночастицы [72, 73], например, суспензии частиц оксида кремния [73] или оксида алюминия [74].

Исследования, посвященные роли нано- или микрочастиц в кристаллообразовании, активно проводились в последние годы специалистами РХТУ им. Д.И. Менделеева и НЦ «Малотоннажная химия» [75-77]. В ходе экспериментов с водными растворами малорастворимых солей кальция и бария было установлено, что кристаллизация в объеме преимущественно носит гетерогенный характер, а мелкодисперсные примеси служат центрами зародышеобразования. Первые исследования, проведенные в 2018 г. Поповым К.И. и Ощепковым М.С. с использованием метода ДЛС и введением стандартных наночастиц кремнезема и полистирола, продемонстрировали, что механизм действия ингибитора может быть связан с блокированием поверхности гетерогенных примесей, всегда присутствующих в водных растворах и выступающих в роли центров кристаллизации [75]. Это приводит к существенному снижению числа кристалликов сульфата кальция в

растворе. Авторы предположили, что основным механизмом воздействия антискаланта на скорость образования осадков малорастворимых солей может быть его сорбция на поверхности микро- и наночастиц, а не блокировка кристаллов, растущих из образовавшихся зародышей. Такой взгляд на теорию кристаллизации и ингибирования, впрочем, не отрицает «классического» эффекта воздействия антискаланта, замедляющего рост осадка на более поздних стадиях кристаллизации.

1.6. Технологические и экономические аспекты эффективного применения ингибиторов и пути совершенствования мембранных установок

Учитывая широкое использование антискалантов в современных обратноосмотических установках обессоливания и опреснения природных вод, при их разработке и внедрении важную роль начинает играть экономическая составляющая. И хотя антискаланты дозируются в исходную воду перед мембранной установкой всего в количестве 3 – 7 г/м³ по активному компоненту, стоимость их относительно высока, и затраты на антискалант даже для небольшой установки могут составлять сотни тысяч рублей в год, что является весомым вкладом в суммарные эксплуатационные затраты.

Доза ингибитора обычно назначается не только от общей жесткости обрабатываемой воды, но и от ее общего минерального состава, температуры, величины рН, коэффициента выхода фильтрата [78, 79].

Проектировщики и производители мембранных установок стремятся максимально обезопасить свои системы, поэтому назначают дозы антискаланта с запасом. Это приводит к перерасходу реагента и к излишним затратам на эксплуатацию. Недостаточная эффективность антискаланта может повлечь незапланированные расходы на химическую мойку мембран или даже их преждевременную замену. Поэтому при закупке антискаланта предприятия хотят получить объективные данные о его эффективности при заданных дозировках. Это требует проведения лабораторных или, что лучше, опытно-

промышленных испытаний, но, как отмечалось выше, используемые различными исследователями методики испытаний ингибиторов, как правило, не моделируют тех реальных условий, которые наблюдаются в обратноосмотических аппаратах, что не позволяет эффективно сравнивать и использовать ингибиторы.

Как показывает опыт российских водоканалов, эксплуатация обратноосмотических установок на них связана с двумя главными проблемами: обоснованием выбора антискаланта и высокими затратами на сброс концентратов в систему городской канализации [80]. Поставляемые антискаланты, выбираемые при закупках, как правило, по стоимости, и отвечающие требованиям заказчика, фактически представленными только формой товарного продукта и наименованием действующего вещества, могут отличаться и его содержанием, и эффективностью [81, 82].

Сравнение эффективности ряда антискалантов наиболее известных марок, применяющихся для обратноосмотических установок, проведенное в [62, 83], показало, что эффективности различных ингибиторов в отношении снижения скорости образования осадка карбоната кальция довольно близки и отличаются всего на 10-15% [83, 84]. Бóльшее различие наблюдается для ингибиторов, относящихся не к различным маркам, а к разным классам: так антискаланты из класса фосфонатов демонстрируют наибольшую эффективность. К ним относится и отечественный ингибитор «Аминат-К», состоящий из смеси натриевых солей фосфоновых кислот.

Относительное небольшое различие в эффективности антискалантов означает, что межпромывочный интервал будет также не столь заметно отличаться и на него будет больше влиять различия в составе исходной воды и условиях эксплуатации мембранной установки. А из этого следует закономерный вывод, что именно грамотная эксплуатация, своевременное и правильное проведение химических промывок во-многом является залогом успеха, а не тип используемого антискаланта [62].

В настоящее время для частичного опреснения природных вод или очистки от широкого спектра примесей в технологической схеме применяется обратный осмос. Обеспечивая надежную и высокую степень очистки, обратный осмос имеет и известные недостатки – проблему утилизации концентрата и высокие эксплуатационные затраты [80].

Рассмотрим в качестве примера станцию очистки артезианских вод в г. Видное. Подземная вода имеет повышенное содержание железа (0,5 – 1,0 мг/л) и жесткость (около 12 мг-экв/л), общее солесодержание составляет 740 мг/л. Обычно при проектировании систем водоподготовки для подобных объектов предлагается схема, показанная на рисунке 1.2. Содержание железа в исходной воде снижается с помощью метода глубокой аэрации и фильтрования, затем обезжелезенная вода разделяется на два потока, соотношение которых зависит от общей жесткости исходной воды. Первый поток, пройдя через установку обратного осмоса, имеет на выходе из нее общую жесткость порядка 0,05 – 0,1 мг-экв/л, а общее солесодержание – 15 – 20 мг/л; после чего смешивается со вторым потоком. На станции водоподготовки г. Видное для получения общей жесткости питьевой воды не более 7 мг-экв/л потоки смешиваются в пропорции 1 к 1, что дает в очищенной воде общую жесткость 6,1 мг-экв/л и общее солесодержание на уровне 300 мг/л.

Описанный принцип лежит в основе проектирования систем обратного осмоса для питьевого водоснабжения из подземных источников [83, 85]. Соотношение потоков исходной воды, прошедшей обезжелезивание, и пермеата обратноосмотической установки устанавливается в зависимости от концентраций компонентов, подлежащих корректировке (бор, литий, фториды, ионы аммония, стронций и др.), и селективности применяемых мембран.

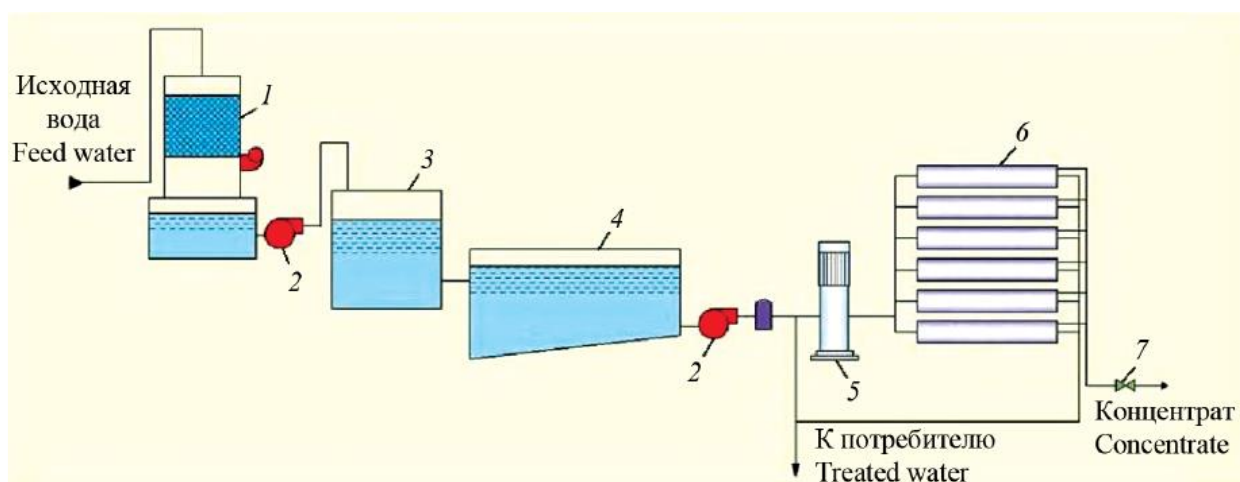


Рисунок 1.2 – Технологическая схема очистки подземных вод с повышенным содержанием железа, солей жесткости и/или микроэлементов с применением обратного осмоса: 1 – аэратор; 2 – насосы низкого давления; 3 – открытый или напорный фильтр с зернистой загрузкой; 4 – промежуточный бак; 5 – насос высокого давления; 6 – установка обратного осмоса; 7 – вентиль регулировки сброса концентрата

Поскольку обратноосмотические установки обрабатывают воду с повышенной жесткостью в режиме, близком к круглосуточному, основная проблема возникает из-за быстрого снижения производительности мембран из-за интенсивного образования кристаллических осадков карбоната кальция.

Авторы публикаций [86, 87] рекомендуют для снижения общей жесткости и микроэлементов применять нанофильтрацию, которая разрабатывалась и внедрялась именно для целей питьевого водоснабжения. Нанофильтрационные мембраны имеют меньшую селективность по сравнению с обратноосмотическими мембранами, что требует пропускать через них весь или почти весь поток исходной воды, но при этом обладают более высокой производительностью при меньшем рабочем давлении. Но главным достоинством нанофильтрации является меньшая склонность к осадкообразованию, что позволяет увеличить значения выхода фильтрата и сократить расходы на реагенты [86, 87].

Меньшая селективность нанофильтрационных мембран и как следствие почти вдвое большее количество мембранных элементов по сравнению с используемой схемой (рисунок 1.2), требуемое для заданной производительности, приводит к увеличению капитальных затрат на строительство станции водоподготовки. При присутствии в подземной воде одновалентных микроэлементов – аммония, лития или фтора, которые плохо задерживаются нанофильтрационными мембранами, необходимо обрабатывать весь поток воды, а при значительном превышении этих примесей (в 2 раза и больше ПДК) нанофильтрация вообще не способна обеспечить их снижение до нормативных значений. Вышесказанное является причиной категорического отказа водоканалов от «экспериментов» с нанофильтрационными мембранами, так как обратный осмос при всех его недостатках, кажется надежнее и требует меньше первоначальных вложений. При этом не учитывается долгосрочная перспектива или оценка жизненного цикла станции водоподготовки: затраты на нанофильтрационные мембраны окупаются за счет снижения эксплуатационных затрат на электроэнергию, реагенты, сброс концентрата и замену мембран [62].

1.7. Применение ингибиторов с флуоресцентными метками

Первоначально разработка ингибиторов солеотложений с флуоресцентными метками была нацелена на совершенствование процессов их дозирования и упрощения методики контроля их концентрации в питающей воде и в концентрате [88-91]. Впоследствии использование флуоресцентной микроскопии открыло более широкие сферы применения таких реагентов. С помощью флуоресцентных меток можно наблюдать как ингибиторы ведут себя во времени и пространстве – в каких областях концентрируются и на каких поверхностях адсорбируются [76, 92, 93]. Это открывает новые возможности по изучению механизма действия ингибиторов осадкообразования в мембранных аппаратах, что будет показано в последующих главах работы.

Первые опыты в мировой практике по изучению процесса ингибирования кристаллизации малорастворимых солей с помощью антискалантов с флуоресцентной меткой были проведены около 5 лет назад в Китае [89, 90] и в России [94]. Автор настоящей работы активно принимал участие в работе российской исследовательской группы по данному направлению [77, 92, 94].

1.8. Выводы по 1 главе

Изучение образования осадков CaCO_3 и CaSO_4 является одним из главных направлений исследований среди специалистов в области обратного осмоса. Основными способами предотвращения образования отложений (а точнее – увеличения межпромывочного интервала) в настоящее время является дозирование ингибиторов. Эффективность применения ингибиторов доказана многолетним опытом их применения, однако существует ряд нерешенных проблем, препятствующих дальнейшей интенсификации обратноосмотического процесса опреснения воды, и это составляет предмет широко проводимого научного поиска. Разработка новых типов ингибиторов и совершенствование технологии обратного осмоса невозможна без глубокого понимания процессов образования кристаллических осадков в мембранных аппаратах и механизма их ингибирования.

Основными задачами дальнейших исследований являются:

- установление закономерностей образования кристаллических отложений карбоната и сульфата кальция на обратноосмотических и нанофильтрационных мембранах в зависимости от типа мембран, вида ингибитора, его дозы, молекулярного веса и химического состава;
- определение место локализации ингибиторов и механизм их действия в процессе формирования сульфатных и карбонатных отложений при работе обратноосмотической установки, для чего планируется использовать новых тип ингибиторов, содержащих флуоресцентные метки;
- 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 УОО;

- провести технико-экономическое сравнение нескольких вариантов технологических схем мембранных установок: с обратноосмотическими и нанофильтрационными мембранами и использующих различные ингибиторы;

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

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Экспериментальная мембранная установка и общая методика проведения экспериментов

Проведение испытаний по определению ингибирующей способности антискалентов осуществлялось на экспериментальной мембранной установке, схема которой приведена на рисунке 2.1. Установка была размещена в лаборатории кафедры водоснабжения и водоотведения НИУ МГСУ.

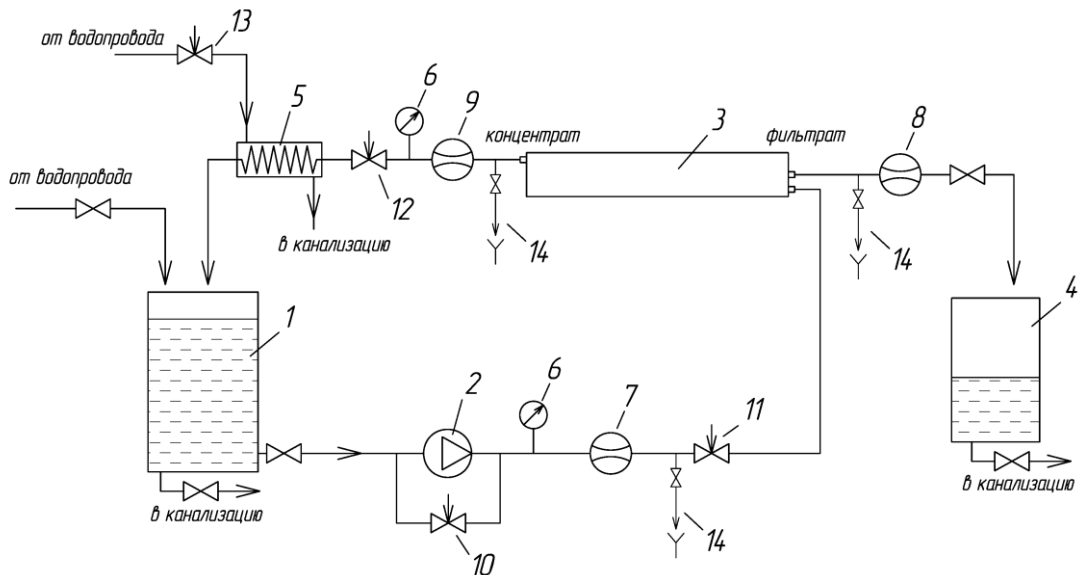


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки:

1 – бак исходного раствора; 2 – насос высокого давления; 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 концентрата; 12 – вентиль концентрата; 13 – регулирующие вентили; 14 – пробоотборные точки.

Экспериментальные исследования, описанные в главе 2, проводились на рулонных элементах типа CSM 1812-100 GPD (CSM, Корея) с обратноосмотическими мембранами BLN площадью 0,5 м².

Опыты проводились в циркуляционном режиме: исходная вода разделялась в мембранном аппарате на пермеат и ретентат (концентрат). Пермеат собирался в отдельную емкость (поз. 4), а концентрат проходил через водяной теплообменник (поз. 5) и возвращался в бак исходной воды (поз. 1). Вентили (поз. 10-12), манометры (поз. 6) и ротаметры (поз. 7-9) использовались для регулировки и контроля рабочего давления и расходов исходной воды, концентрата и пермеата [63]. Рабочий объем баков составлял 5 л, стенки баков были проградуированы для измерения объема воды. Для отбора проб было предусмотрено несколько пробоотборников (поз. 14).

Величина выхода фильтрата определялась по объему пермеата в баке 4:

$$\alpha = V_n/V_{исх}, \quad (2.1)$$

где V_n – объем пермеата, л, а $V_{исх}$ – объем исходной воды, л.

Коэффициент концентрирования K представляет собой отношение объема концентрата к объему исходной воды и его можно выразить через величину выхода пермеата α следующим образом:

$$K = 1/(1 - \alpha), \quad (2.2)$$

где $\alpha = 0,01; 0,5; 0,67; 0,75$.

Отбор проб производился при различных объемах воды в баках 1 и 4, указанных в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Соотношение объемов воды в баках 1 и 4 при разных коэффициентах K

	$K = 1$	$K = 2$	$K = 3$	$K = 4$	$K = 5$
V_n , л	0	2,5	3,34	3,75	4,0
$V_{исх}$, л	5	2,5	1,66	1,25	1,0

Промышленная установка ОО содержит последовательно соединенные мембранные элементы (как правило, 3-4 мембранных элемента в корпусе), где концентрат первого мембранного элемента является питательной водой для второго и т.д. На каждый последующий мембранный элемент поступает более концентрированный раствор. Исходный раствор концентрируется в 3 – 5 раз,

обеспечивая степень извлечения пермеата 67 – 80%. Постепенное концентрирование позволяет моделировать процесс работы промышленной УОО, так как испытуемый мембранный элемент последовательно оказывается в условиях, характерных для всех мембранных элементов в реальной установке.

Расчет скоростей образования осадка карбоната или сульфата кальция ведется через определение массы осадка $M_{K^{oc}}$ (мг-экв по Ca^{2+} или в мг по $CaCO_3$), накопленной в мембранном элементе за определенный период времени. Масса осадка рассчитывается по материальному балансу кальция в установке, и равна разности между количеством кальция в исходном растворе $M_{исх}$ и количеством кальция M_K , находящегося суммарно в циркуляционном растворе и фильтрате в момент времени, соответствующем кратности концентрирования K :

$$M_{K^{oc}} = M_{исх} - M_K, \quad (2.3)$$

Количество кальция в циркуляционном растворе определяется в начале эксперимента и для значений $K = 1, 2, 3, 4, 5$.

Количество кальция в исходном растворе M , мг-экв:

$$M = [Ca]_{исх} \cdot V_{исх}, \quad (2.4)$$

где $[Ca]_{исх}$ – концентрация кальция в исходном растворе, мг-экв/л.

В ходе проведения эксперимента количество кальция M_K , мг-экв, определялось как:

$$M_K = [Ca]_{K^1} \cdot V_{K^1} + [Ca]_{K^4} \cdot V_{K^4}, \quad (2.5)$$

где $[Ca]_{K^1}$, $[Ca]_{K^4}$ – концентрации иона кальция в баках 1 и 4, соответственно, мг-экв/л.; V_{K^1} , V_{K^4} – объем раствора в баках 1 и 4 соответственно при кратностях концентрирования K , л.

Величина скорости осадкообразования позволяет прогнозировать межпромывочный интервал обратноосмотических установок. Скорость осадкообразования V , мг/ч, рассчитывалась по формуле:

$$V = \Delta M / \Delta T, \quad (2.6)$$

где ΔM – масса осадка, накопленная в мембранном аппарате за время ΔT .

2.2. Материалы и оборудование, использованные в работе

2.2.1. Ингибиторы

При проведении экспериментов на разных этапах использовались серийно выпускаемые ингибиторы, широко распространённые на российском рынке: АминатTMК – традиционный ингибитор на основе НТФ и МИДФ-кислот (ООО «НПФ «Траверс», РФ), Эктоскейл 450-1 (Ectoscale) – цинковый комплекс НТФ (РФ), Jurbysoft M422 – ингибитор на основе ОЭДФ и НТФ-кислот (Jurby WaterTech Int., Литва).

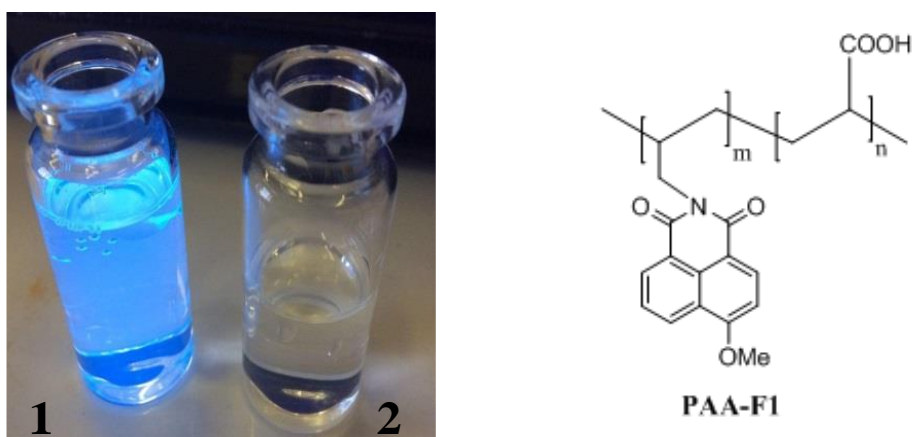


Рисунок 2.2 – Фотография водного раствора и химическая структура ингибитора PAA-F1: 1 – раствор с добавлением PAA-F1 (светится при облучении светом УФ лампы), 2 – раствор без ингибитора.

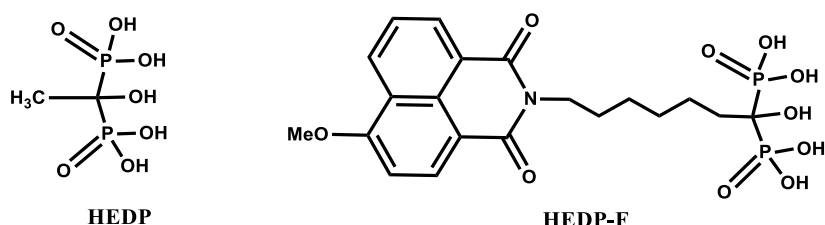


Рисунок 2.3 – Химические структуры ингибиторов HEDP и HEDP-F.

Для визуализации процесса ингибирования использовались два новых ингибитора с встроенными в их структуру флуоресцентными метками:

– на основе полиакриловой кислоты – сополимер N-аллил-4-метокси-1,8-нафталимида с акриловой кислотой, сокращенно PAA-F1 (рисунок 2.2). Средняя молекулярная масса 4000 Да, с добавлением 1% мас. 1,8-нафталимидного фрагмента. Синтезирован группой специалистов АО НЦ «Малотоннажная химия», как описано в [88];

– на основе фосфоновой кислоты – бисфосфонат-1-гидрокси-7-(6-метокси-1,3-диоксо-1H-бензо[де]изохинолин-2(3H)-ил)гептан-1,1-диил-бис (фосфоновая кислота), сокращенно HEDP-F (рисунок 2.3), представляющий собой структурный аналог промышленного антискаланта 1-гидрокси-1,1-бис (фосфоновая кислота) – HEDP). Молекулярная масса 502,1 Да. Синтезирован группой специалистов АО НЦ «Малотоннажная химия», как описано в [92].

2.2.2. Лабораторное оборудование и методики

При определении химического состава исходной воды, пермеата и концентрата применялись стандартные методики анализа [95-102].

Условное общее солесодержание исследуемой воды и удельную электрическую проводимость (УЭП) определяли лабораторным кондуктометрами Cond 730 (WTW inoLab®) и «Эксперт-002» по РД 52.24.495-2005 [95]. Значение водородного показателя определяли лабораторным рН-метром HI 2215 (Hanna Instruments) по ПНД Ф 14.1:2:3:4.12-97 [96].

Содержание кальция и общую жёсткость воды определяли комплексонометрическим методом по ГОСТ Р 31954-2012 [97], концентрацию гидрокарбонат-ионов и общую щелочность – по ГОСТ 31957-2012 и ПНД Ф 14.2.99-97 [98, 99], содержание хлоридов – по ГОСТ 4245-72 [100], сульфатов – по ГОСТ 31940-2013 [101], фосфатов для контроля концентрации фосфонатных ингибиторов – по ПНД Ф 14.1:2:4.248-07 [102].

Микрофотографирование кристаллических осадков и образцов мембран, помещенных в чашку Петри, проводилось с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа LSM-710-NLO (Carl Zeiss Microscopy) с объективом 20× Plan-Apochromat (NA = 0,8). Флуоресценция

ингибиторов HEDP-F и PAA-F1 регистрировалась в диапазоне длин волн 500 – 600 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 488 нм. Трехмерные флуоресцентные изображения получали путем записи серии флуоресцентных изображений с шагом 5 мкм по оси Z с последующей реконструкцией Z-стека с использованием программы ZEN (Carl Zeiss Microscopy, Германия). Все образцы концентрата были взяты и проанализированы с помощью конфокальной микроскопии в течение 2-3 минут после отбора образцов.

Образцы мембран с осажденными твердыми частицами изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi TM-3030, оборудованным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS) Quantax 70. Исследования образцов с помощью СЭМ проводились при ускоряющем напряжении 15 кВ и рабочем расстоянии 4,1 мм.

Частицы кристаллического осадка, вымытого из мембранных аппаратов изучались с помощью СЭМ на микроскопе Quanta 250 FEI Company, оборудованным GENESIS APEX 2 EDS System с APOLLO X SDD EDAX. Исследования образцов с помощью СЭМ проводились при ускоряющих напряжениях 12,5 и 15 кВ, при низком вакууме и рабочем расстоянии 4 мм.

Образцы осадка перед микроскопированием готовились следующим образом: сразу в конце каждого цикла концентрирования устраивалась гидравлическая промывка мембраны, при которой вентиль регулировки давления (поз. 12, рисунок 2.1) резко открывался, что вызывало падение давления и резкое увеличение скорости потока воды в напорном канале мембранного аппарата. Накопленные на поверхности мембраны кристаллы смывались потоком воды в отдельную емкость, затем отфильтровывались на мембранном микрофилт্রে МФАС-ОС-3, промывались дистиллированной водой. Полученный на микрофилт্রে осадок высушивался при температуре 50 °С. Для исследования на электронном микроскопе высушенного осадка его переносили на углеродный скотч.

Для контроля концентрации ингибиторов PAA-F1 и HEDP проводились измерения интенсивности их флуоресценции на люминесцентном спектрометре Shimadzu RF-6000 в кварцевой кювете длиной 1 см при комнатной температуре. Интенсивность флуоресценции измеряли на длине волны 462 нм (спектральная ширина щели 2 нм).

2.3. Цели и задачи экспериментов

Основными отложениями при опреснении воды методом ОО являются CaCO_3 (карбонат кальция) и CaSO_4 (сульфат кальция). Поэтому все серии экспериментов по изучению механизма ингибирования солеотложений, проводимые в рамках диссертационной работы, можно разделить на две основные подгруппы:

а) эксперименты по опреснению воды с преимущественным содержанием карбоната кальция;

б) эксперименты по опреснению воды с высоким содержанием сульфата кальция.

Так как при обратноосмотическом обессоливании поверхностных и подземных вод (за исключением морских и высокоминерализованных вод) карбонатные отложения являются доминирующими среди других солеотложений на мембранах, поэтому первой группе испытаний посвящено основное внимание экспериментального исследования.

Цель экспериментальных исследований – изучить закономерности формирования кристаллических отложений карбоната кальция при опреснении воды методом обратного осмоса в присутствии различных ингибиторов. Важной задачей здесь является исследование сорбции ингибиторов на кристаллических осадках и на поверхности мембран и установление взаимосвязей между скоростями адсорбции и интенсивностью осадкообразования. Также необходимо было оценить возможность образования ингибиторами комплексов с ионами жесткости.

В работе, помимо традиционных, были использованы флуоресцентные ингибиторы, которые дают исследователями неоценимые преимущества: во-первых, существенно упрощается контроль концентрации ингибитора в рабочих растворах, а во-вторых, мы получаем возможность «визуализации» поведения ингибитора в системе, то есть можем вести оптические наблюдения за его локализацией в ходе эксперимента: в объеме раствора, на поверхности кристаллов или на поверхности мембраны.

2.4. Программа экспериментов по ингибированию отложений карбоната кальция

Эксперименты, посвященные изучению механизма действия ингибиторов отложений карбоната кальция в условиях обратноосмотического опреснения/обессоливания воды, были условно разделены на несколько серий:

Серия 1. Опыты на фосфонатных ингибиторах трех распространенных марок: АминатTM К, Эктоскейл 450-1 и Jurbysoft M422. Скорости накопления осадка и скорости адсорбции ингибиторов определялись при дозах последних 2, 5 и 10 мг/л. Эксперименты проводились на воде московского водопровода.

Серия 2. Сравнение фосфонатного и акрилатного ингибиторов АминатTM К и РАА-F1. Скорости накопления осадка и скорости адсорбции ингибиторов определялись при дозах последних 3, 5 и 7 мг/л. Эксперименты проводились на воде московского водопровода при тех же условиях, что и опыты первой серии.

Серия 3. Определение интенсивности адсорбции ингибиторов АминатTM К и РАА-F1 на чистой мембране в присутствии и отсутствии осадкообразующих ионов в воде. Эксперименты проводились на растворе ингибитора в дистиллированной и водопроводной воде в режиме циркуляции без концентрирования. Каждый этап эксперимента проводился с новым мембранным элементом.

Дополнительно, для оценки ингибирующей способности уже адсорбированного ранее на мембране ингибитора, проводился эксперимент по обессоливанию водопроводной воды на мембранном элементе, через который вначале был пропущен раствор ингибитора PAA-F1 в дистиллированной воде.

Серия 4. Изучение локализации фосфонатного ингибитора HEDP-F на кристаллах карбоната кальция при обессоливании воды обратным осмосом. Эксперименты проводились на модельном растворе, содержащем 2,5 ммоль/л CaCO_3 .

Все эксперименты проводились на лабораторной установке и по методике, описанных в разделе 2.1.

Эксперименты 1 и 2 серии проводились на одном и том же мембранном элементе, который подвергался химическим промывкам после каждой отдельной серии опытов для удаления накопленного в нем кристаллического осадка. Химические промывки осуществлялись 2% раствором лимонной кислоты в водопроводной воде. Отмывка мембранного элемента также осуществлялась водопроводной водой. Все операции по промывке проводились на лабораторной установке.

Проведение всех опытов на одном мембранном элементе была продиктована необходимостью сохранить одинаковые условия сравнительных испытаний. Мембранные элементы, особенно типоразмера 1812 могут отличаться друг от друга фактической площадью мембраны, количеством «застойных» зон, что неминуемо окажет влияние на скорости осадкообразования при прочих равных условиях эксперимента [62],

Массу осадка карбоната кальция и скорость его накопления в мембранном аппарате определяли по формулам (2.3) и (2.6) [62]. Интервалы времени брали соответствующие кратностям концентрирования K , при которых измерялась концентрация кальция в циркулирующем растворе. Аналогичным образом, по формулам материального баланса, рассчитывали и количество ингибитора, перешедшего из циркулирующего раствора и

адсорбировавшегося на кристаллах и мембране. Скорость адсорбции ингибитора V_u , мг/ч определялась аналогично скорости роста осадка:

$$V_u = \Delta M_u / \Delta T, \quad (2.7)$$

где ΔM_u – масса ингибитора, перешедшая из раствора за время ΔT .

2.5. Результаты экспериментов

Результаты первой и второй серии экспериментов позволят оценить влияние дозы и типа фосфонатного антискаланта на эффективность ингибирования по сравнению с холостым опытом (без добавления ингибитора) и на скорость адсорбции ингибитора, а также оценить ингибирующую способность новых флуоресцентных ингибиторов в условиях работы обратноосмотической установки.

В ходе проведения всех экспериментов рабочее давление на мембранном аппарате в зависимости от температуры лежало в диапазоне от 5,3 до 6,6 бар для поддержания расхода фильтрата 6 – 6,3 л/ч, расход концентрата был установлен равным 60 л/ч.

Состав водопроводной воды, на которой проводились опыты 1 и 2 серии, характеризовался следующими основными показателями качества: общее солесодержание – 240-260 мг/л, общая жесткость – 3,1-3,4 мг-экв/л, кальций – 2,8-3,1 мг-экв/л, общая щелочность – 2,5-2,9 мг-экв/л; хлориды – 28-30 мг/л; сульфаты – 10-13 мг/л; pH – 7,5-7,65 [63].

Зависимости содержания ионов кальция, измеренные в баке исходной воде (в циркулирующем растворе) при разных значениях коэффициента концентрирования K , приведены на рисунке 2.4. При достижении необходимых объемов воды в баке пермеата лабораторной установки (соответствующей заданному коэффициенту концентрирования, см. табл. 2.1) производилась также фиксация времени работы установки. На основе этих данных были рассчитаны по формулам (2.3) – (2.5) массы осадка карбоната кальция в различные моменты времени и построены зависимости, представленные на рисунках 2.5а и 2.5б.

Ряд предшествующих исследований показал, что Аминат признан наиболее эффективным отечественным антискалантом [80, 103, 104]. Выбор для сравнения других ингибиторов на основе фосфоновой кислоты, более слабых, чем Аминат (Эктоскейл и Jurbysoft), можно объяснить присутствием этих препаратов на рынке опреснения воды в России.

Как видно на рисунке 2.5, Аминат™ К демонстрирует более низкую скорость образования отложений, чем другие антискаланты в разных дозах. На рисунке 2.5в представлены зависимости накопленного количества карбоната кальция от времени. Как видно, при разных дозах антискаланта начало накопления карбоната кальция (величина K при нулевом количестве карбоната кальция) соответствует разным значениям K и разным значениям пересыщения в «мертвых» зонах соответственно.

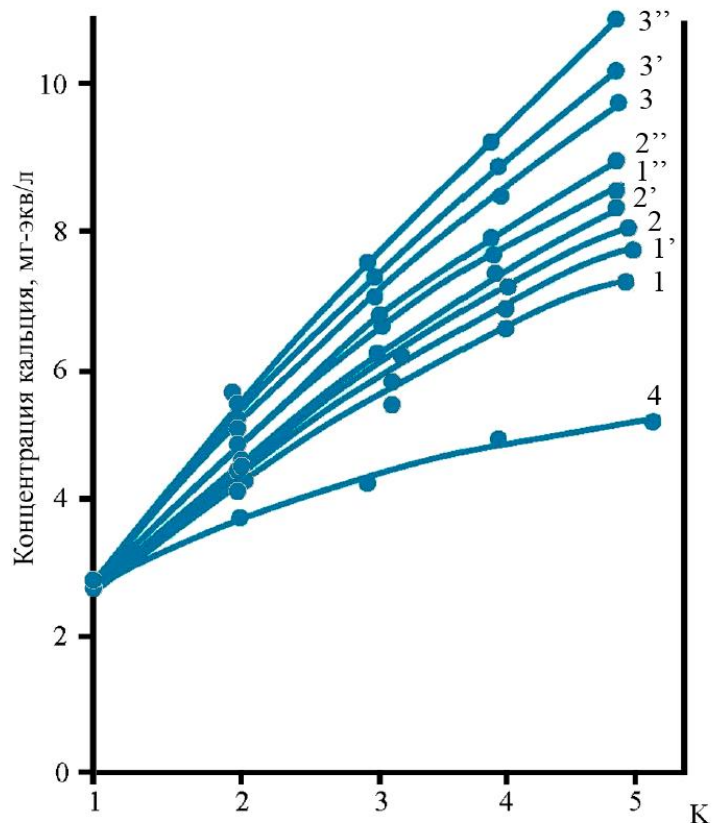
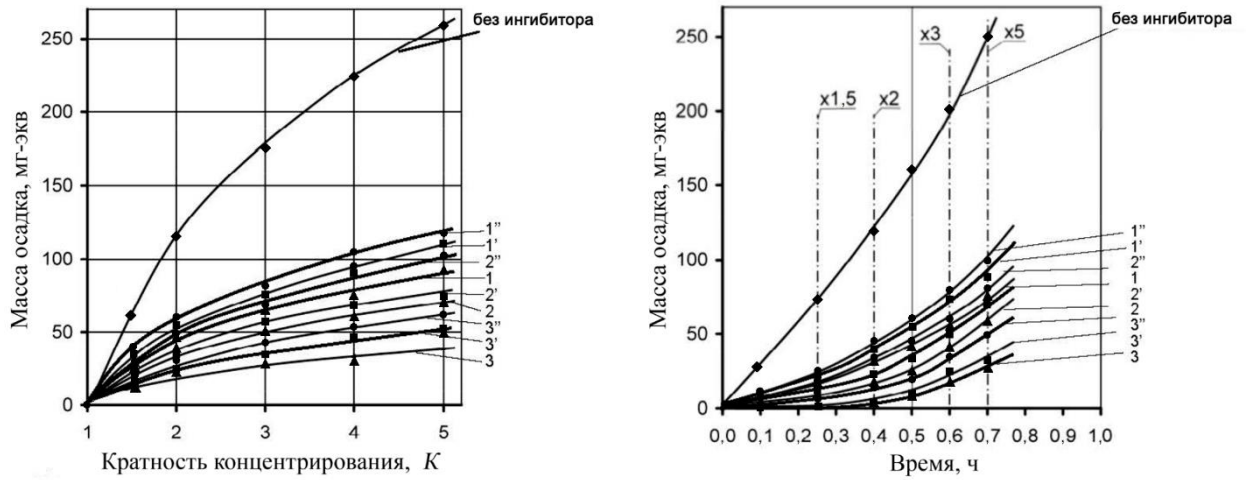


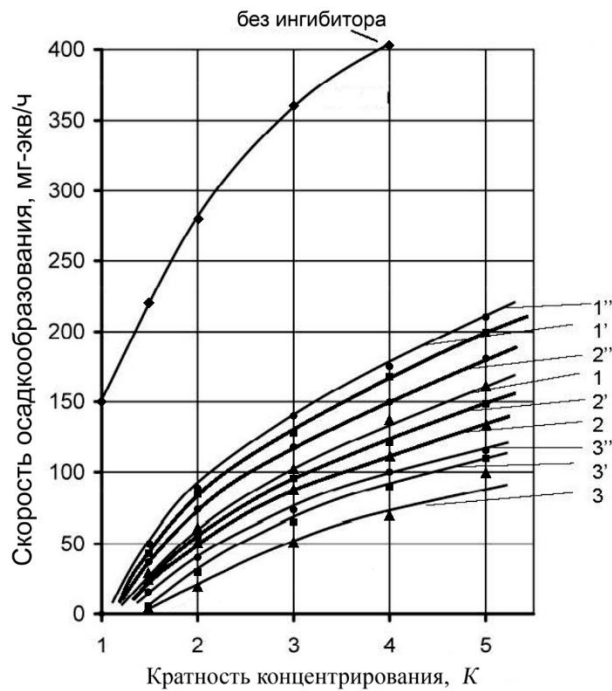
Рисунок 2.4 – Зависимости концентрации кальция в циркулирующем растворе от коэффициента концентрирования K : 1 – Jurbysoft M422, 2 мг/л; 1' – Jurbysoft M422, 5 мг/л; 1'' – Jurbysoft M422, 10 мг/л; 2 – Эктоскейл 450-1, 2

мг/л; 2' – Эктоскейл 450-1, 5 мг/л; 2'' – Эктоскейл 450-1, 10 мг/л; 3 – Аминат™ К, 2 мг/л; 3' – Аминат™ К, 5 мг/л; 3'' – Аминат™ К, 10 мг/л.



а)

б)



в)

Рисунок 2.5 – Определение скорости роста осадка карбоната кальция на мембранах в присутствии различных ингибиторов: а) зависимость массы накопленного осадка от K ; б) зависимость массы накопленного осадка от времени; в) зависимость скорости роста осадка от K : 1 – Аминат™ К, 2 мг/л; 1' – Эктоскейл 450-1, 2 мг/л; 1'' – Jurbysoft M422, 2 мг/л; 2 – Аминат™ К, 5 мг/л; 2' – Эктоскейл 450-1, 5 мг/л; 2'' – Jurbysoft M422, 5 мг/л; 3 – Аминат™ К, 10 мг/л; 3' – Эктоскейл 450-1, 10 мг/л; 3'' – Jurbysoft M422, 10 мг/л.

Скорости осадкообразования, рассчитанные по формуле (2.6), графически можно определить и как тангенсы углов наклона графика на рисунке 2.5б. При определении скорости роста осадка было сделано предположение, что значение K , когда масса осадка равна нулю, соответствует началу кристаллообразования. Таким образом, экспериментально полученные значения скорости роста массы солеотложений соответствуют значениям скорости кристаллизации при первой фазе образования отложений – гомогенной нуклеации. Рисунок 2.5 показывает, что чем эффективнее антискалант, тем ниже скорость зародышеобразования и тем мельче образуются кристаллы. Это также указывает на то, что чем эффективнее антискалант, тем при большем пересыщении происходит инициирование зародышеобразования.

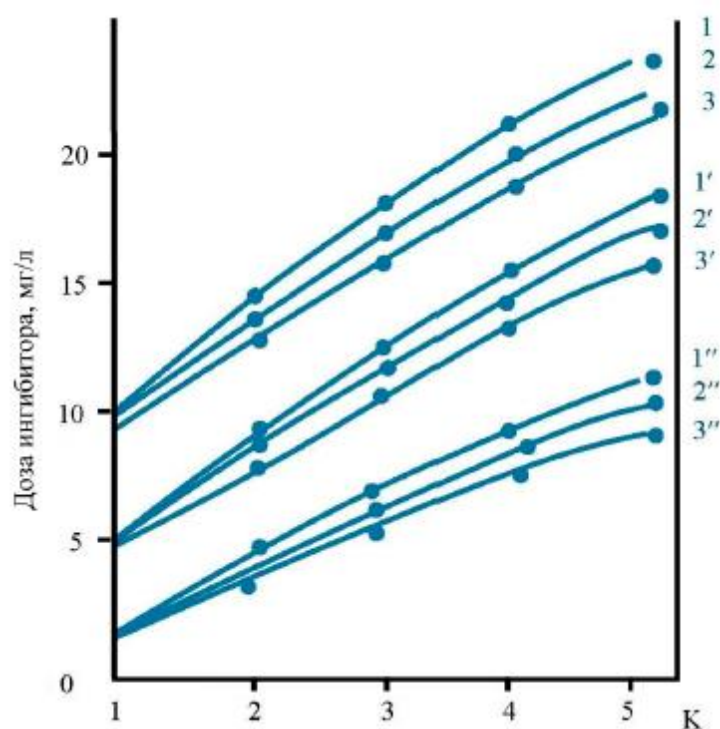


Рисунок 2.6 – Зависимость концентрации ингибитора в циркулирующей воде от коэффициента концентрирования K : 1 – Jurbysoft M422, 10 мг/л; 2 – Эктоскейл 450-1, 10 мг/л; 3 – Аминат™ К, 10 мг/л; 1' – Jurbysoft M422, 5 мг/л;

2' – Эктоскейл 450-1, 5 мг/л; 3' – Аминат™ К, 5 мг/л; 1'' – Jurbysoft M422, 2 мг/л; 2'' – Эктоскейл 450-1, 2 мг/л; 3'' – Аминат™ К, 2 мг/л.

На рисунке 2.6 представлены зависимости концентрации ингибитора от K на протяжении каждого цикла испытаний. Как видно из представленных на рисунке 2.6 данных, во время работы лабораторной установки происходит постепенное снижение концентрации ингибитора в растворе по отношению к теоретическим значениям. При этом, чем выше доза ингибитора, тем интенсивнее происходит снижение его концентрации в процессе эксперимента. Это позволяет сделать вывод о возможной адсорбции ингибитора на растущих кристаллах карбоната кальция.

Полученные данные позволяют определить скорость адсорбции ингибитора (рисунок 2.7) на поверхности кристаллов, которая рассчитывалась по формуле (2.7). На графике видно, что при более высоких дозах ингибиторов, скорости их адсорбции на поверхности кристаллов также возрастают. Скорость адсорбции в фазе зародышеобразования, то есть в начальном периоде накопления осадка карбоната кальция (рисунок 2.5), будет примерно соответствовать значениям в первой точке на графике (рисунок 2.7) для $K = 1,5$ и на кривой слева от этой точки.

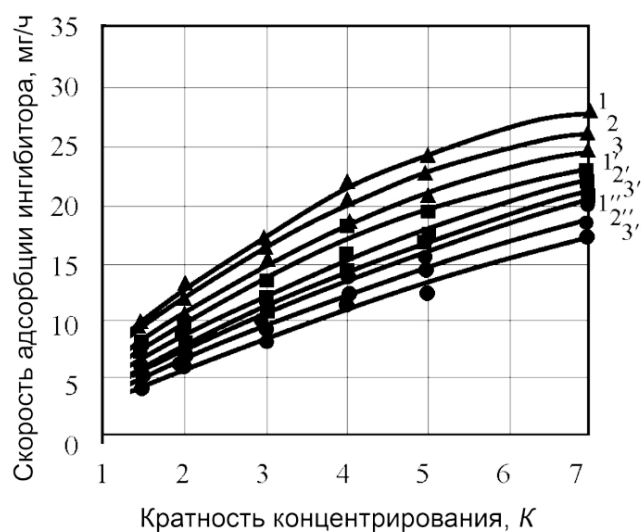


Рисунок 2.7 – Результаты экспериментов по определению скорости адсорбции ингибиторов: 1 – Jurbysoft M422, 10 мг/л; 2 – Экто-скейл 450-1, 10

мг/л;

3 – Аминат™ К, 10 мг/л; 1' – Jurbysoft M422, 5 мг/л; 2' – Эктоскейл 450-1, 5 мг/л; 3' – Аминат™ К, 5 мг/л; 1'' – Jurbysoft M422, 2 мг/л; 2'' – Эктоскейл 450-1, 2 мг/л; 3'' – Аминат™ К, 2 мг/л.

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.

На основании полученных показателей качества воды по формулам (2.3) – (2.6) были построены зависимости содержания кальция и массы осадка карбоната кальция от коэффициента концентрирования, представленные на рисунке 2.8. Из графиков видно, что при кратности концентрирования до $K = 5$ включительно Аминат™ К демонстрирует большую эффективность, чем РАА-F1. Полученные данные позволяют определить массу и скорость накопления осадка от времени работы лабораторной установки (рисунок 2.9).

Экспериментальные данные, приведенные на рисунках 2.6 и 2.7, однозначно свидетельствуют, что чем выше доза ингибитора, тем интенсивнее происходит снижение его концентрации в процессе эксперимента.

Сопоставление данных по скорости роста осадка и скорости адсорбции ингибитора позволяют сделать вывод, что ингибитор Аминат™ К, имеющий более высокую эффективность, демонстрирует и более высокую скорость адсорбции по сравнению с РАА-F1.

Адсорбцию ингибитора на внутренней поверхности бака исходной воды проверяли путем измерения концентрации ингибитора сразу после приготовления раствора и по истечении 2-х часов. В течение указанного периода снижение ингибитора не наблюдалось. На основании вышесказанного можно предположить, что ингибитор «расходуется» главным

образом на адсорбцию либо на поверхности мембраны, либо на поверхности кристаллических осадков.

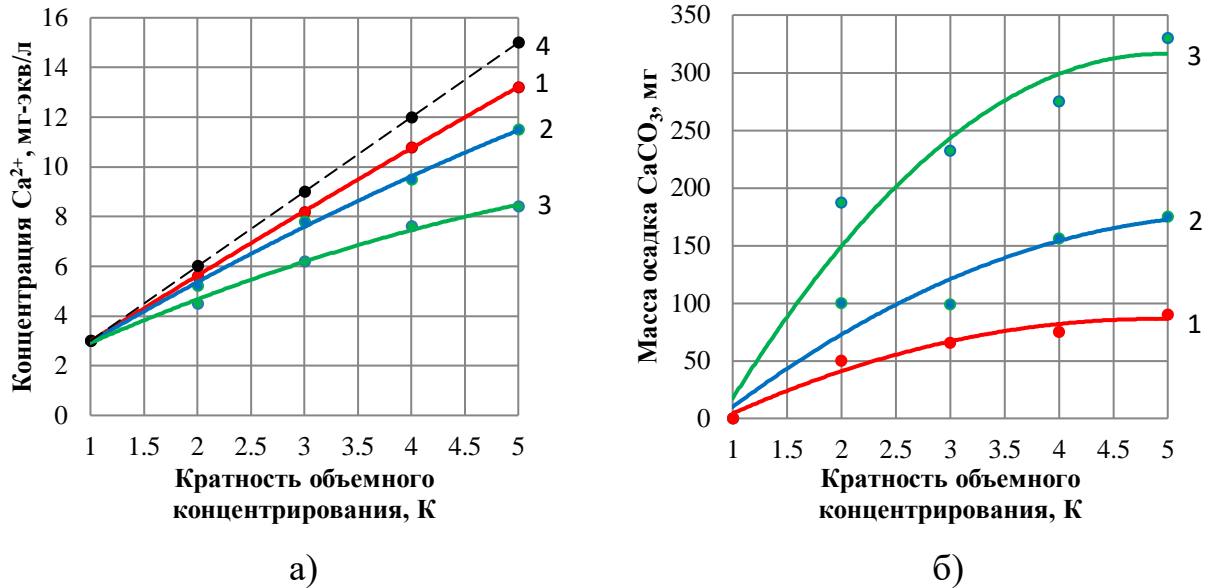


Рисунок 2.8 – Результаты экспериментов по определению эффективности ингибиторов: а) зависимость концентрации ионов кальция в циркулирующей воде от коэффициента концентрирования K ; б) зависимость массы накопленного осадка от значения коэффициента концентрирования: 1 – ингибитор АминатTM К; 2 – ингибитор РАА-F1; 3 – без добавления ингибитора; 4 – теоретическое содержание Ca^{2+} . Доза ингибиторов – 5 мг/л.

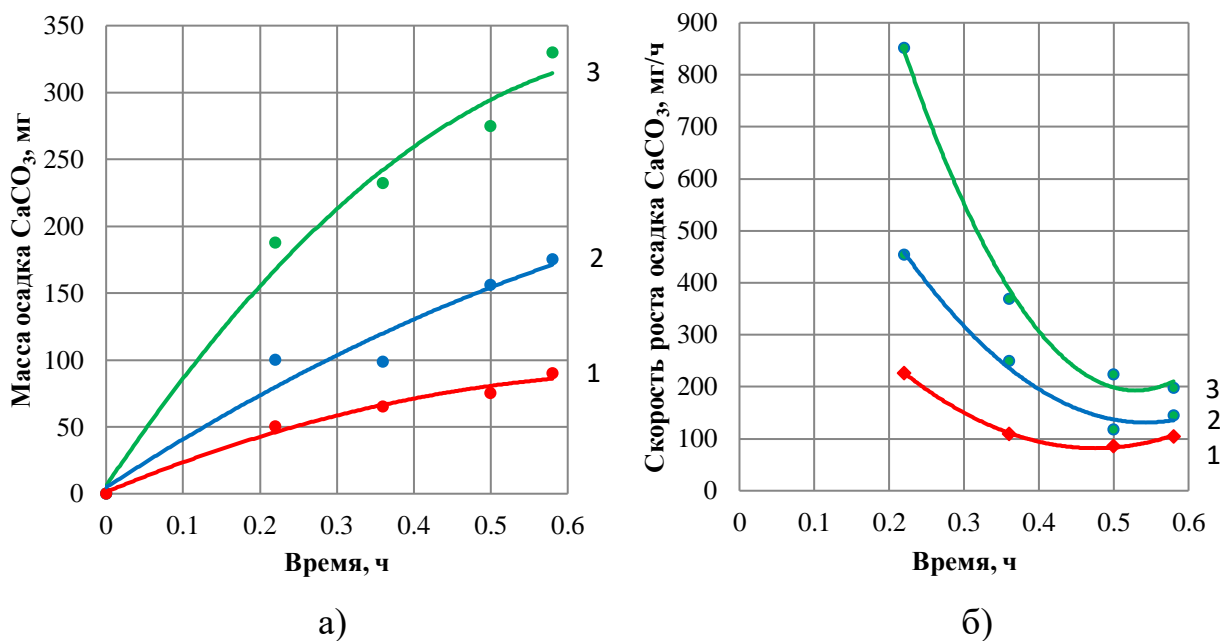


Рисунок 2.9 – Определение массы (а) и скорости (б) накопления осадка карбоната кальция от времени: 1 – ингибитор Аминат™ К; 2 – ингибитор РАА-F1; 3 – без добавления ингибитора. Доза ингибитора – 5 мг/л.

Попытка выяснить, насколько активно антискалант адсорбируется на мембране, была предпринята в третьей серии экспериментов. Для этого ингибиторы добавляли в дистиллированную воду, чтобы исключить образование комплексов с ионами жесткости и какое-либо осадкообразование на мембране. Также сравнивали полученные данные с опытами, когда ингибитор растворен в водопроводной воде, но эксперимент проводили в циркуляционном режиме без концентрирования. Известно, что карбонат кальция не откладывается в «закрытых» условиях даже при высоких начальных значениях пересыщения: отложение даже небольшого количества карбоната кальция сопровождается изменением значений рН и концентрации карбонат-ионов. Таким образом, с помощью работы установки в циркуляционном режиме мы минимизируем отложения карбоната кальция в мембранном модуле, и, следовательно, антискалант может адсорбироваться только на поверхности мембраны. Для дистиллированной воды эксперимент проводился в режиме концентрирования.

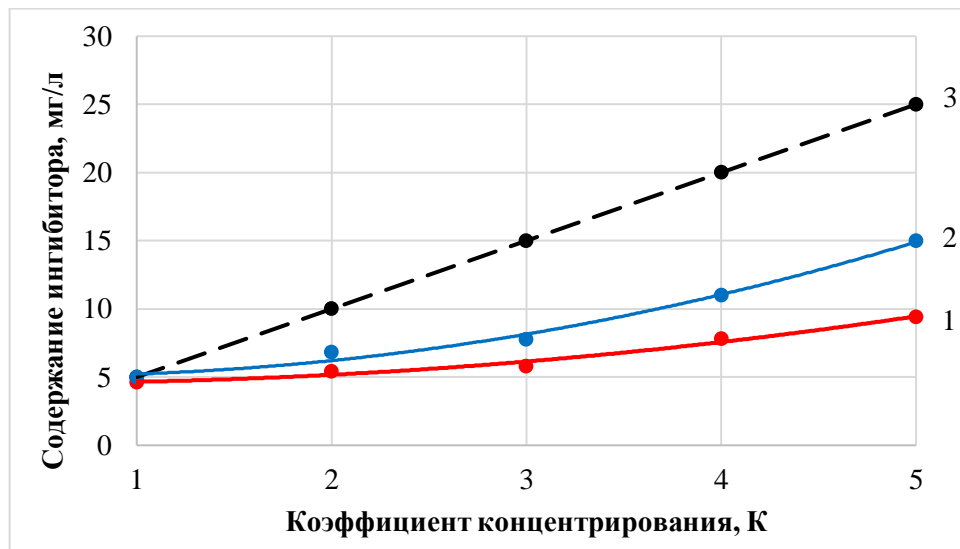
Объем раствора в циркуляционных экспериментах составлял 5 л. Доза ингибиторов Аминат™ К и РАА-F1 – 5 мг/л. В процессе проведения эксперимента производился отбор проб концентрата и пермеата для последующего анализа на содержание ингибитора. В пермеате при всех значениях кратности концентрирования ингибиторов обнаружено не было.

Полученные данные позволяют получить зависимости концентрации ингибитора в растворе от K (рисунок 2.10а) и разницу между теоретическим и реальным содержанием ингибитора от K (рисунок 2.10б).

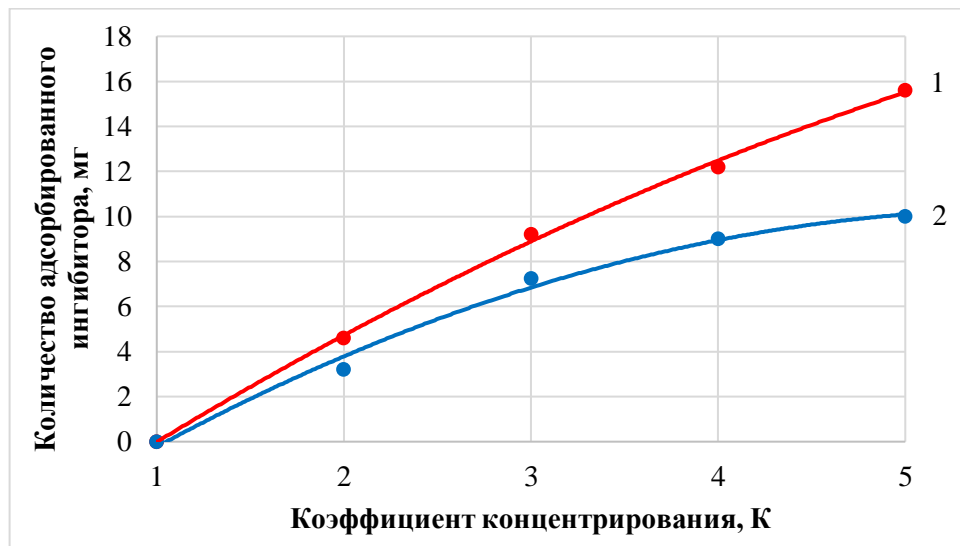
Как видно из рисунка 2.10б, интенсивность адсорбции ингибитора постепенно снижается со временем. Также можно отметить, что ингибитор Аминат™ К интенсивнее адсорбировался на мембране, чем РАА-F1, что

вполне может быть объяснением наблюдаемой в предыдущих экспериментах разности скоростей адсорбции этих антискалантов.

В экспериментах с водопроводной водой испытывались растворы ингибитора Аминат™ К с разной концентрацией – 3, 5 и 7 мг/л. Из рисунка 2.11 видно, что начальная скорость адсорбции и количество адсорбированного на мембране ингибитора пропорционально зависит от его начальной концентрации.



а)



б)

Рисунок 2.10 – Результаты экспериментов по определению адсорбции ингибиторов на обратноосмотической мембране: а) зависимость

концентрации ингибитора в циркулирующем растворе от K ; б) количество ингибитора, перешедшего из раствора; 1 и 2 – Аминат™ К и РАА-Ф1 в дистиллированной воде соответственно, доза 5 мг/л; 3 – теоретическое содержание ингибитора.

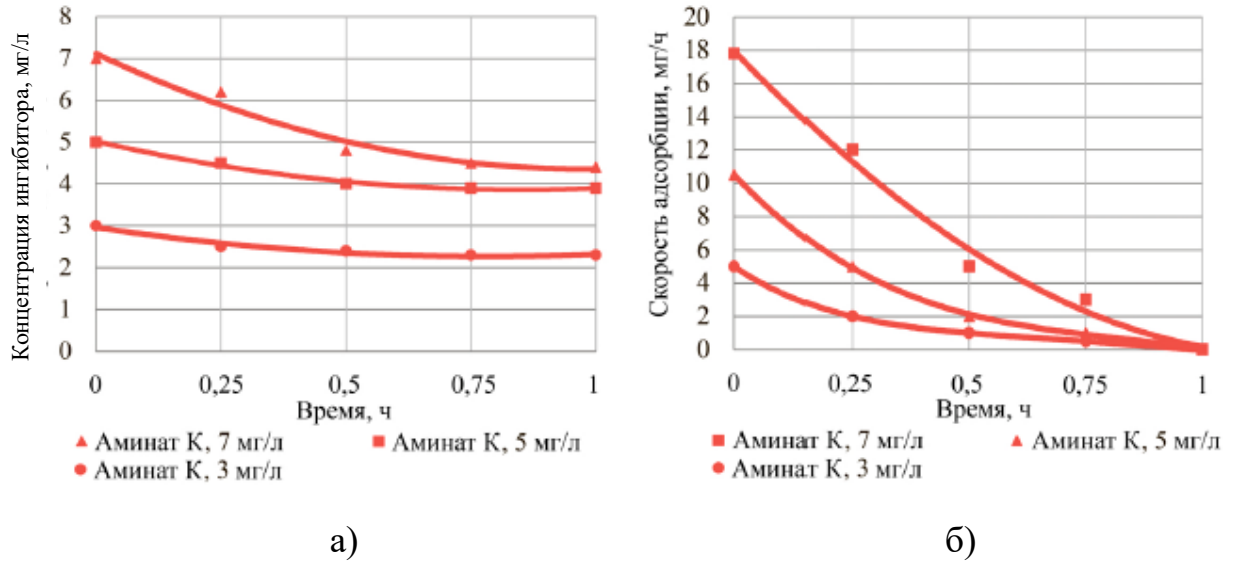


Рисунок 2.11 – Результаты экспериментов по адсорбции ингибитора Аминат™ К в водопроводной воде: а) снижение концентрации от времени; б) скорость адсорбции от времени.

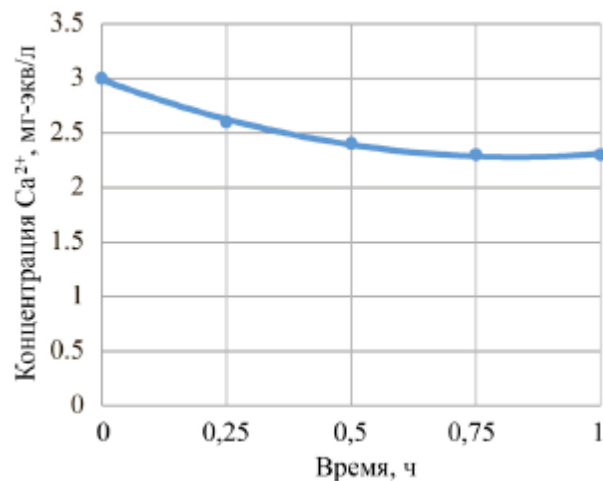


Рисунок 2.12 – Изменение концентрации кальция в циркулирующем растворе в процессе эксперимента по сорбции ингибитора Аминат™ К (5 мг/л).

Из рисунка 2.12 видно, что в начале эксперимента на водопроводной воде, концентрация кальция несколько падает, но потом стабилизируется, что может говорить о интенсивности образования осадка карбоната кальция в застойных зонах мембранного аппарата, где наблюдается пересыщение. Но как будет показано ниже, более очевидно, что снижение концентрации кальция происходит за счет образования комплексов с ингибитором.

Из рисунка 2.10 и 2.11 очевидно, что ингибитор с той или иной интенсивностью накапливается в мембранном элементе, в основном на поверхности мембраны, независимо от состава циркулирующего раствора. Тем не менее адсорбция ингибитора в опытах на дистиллированной воде оказалась более интенсивной по сравнению с экспериментами на водопроводной воде. Исходя из этого можно предположить, что в экспериментах с водопроводной водой ингибитор более активно адсорбировался на поверхности растущих кристаллов, чем на мембране, и так как их общая суммарная площадь будет гораздо меньше общей площади мембраны, то общее количество адсорбированного ингибитора меньше, чем в экспериментах с дистиллированной водой. Поэтому механизм ингибирования путем «блокировки» потенциально возможных центров кристаллизации, расположенных на поверхности мембраны, невозможен, т.к. эксперименты с дистиллированной водой продемонстрировали большую величину адсорбции ингибитора, чем в процессе образования осадка карбоната кальция. Вероятнее всего, ингибитор покрывает полностью поверхность мембраны, а не только активные центры, в противном случае величина адсорбированного ингибитора была бы ниже.

Определение возможности перехода адсорбированного на мембране ингибитора обратно в раствор и эффективности ингибирования кристаллического осадка карбоната кальция было выполнено в конце экспериментов третьей серии. Эксперименты проводились на дистиллированной воде в циркуляционном режиме без отбора фильтрата, концентрация ингибитора в растворе определялась каждые 10 минут.

Установлено, что ингибитор вымывается с поверхности мембраны, основная его часть переходит в раствор через 10 минут, далее концентрация ингибитора не возрастает, что говорит о завершении процесса отмывки. На следующем этапе на мембранном элементе с сорбированным ингибитором провели стандартный опыт по концентрированию водопроводной воды.

Таблица 2.2

Результаты исследований ингибирующей способности
адсорбированного на мембране антискаланта

Показатели	Исх. вода	Аминат™ К				РАА-F1			
		$K = 2$	$K = 3$	$K = 4$	$K = 5$	$K = 2$	$K = 3$	$K = 4$	$K = 5$
рН	7,6	7,5	7,7	7,9	8,1	7,54	7,71	7,8	8,04
Электропров., мкСм/см	230	340	500	680	840	340	500	660	800
Ca^{2+} , мг-экв/л	2,8	4,6	6,3	8,8	10,1	4,4	6,1	8,2	9,7
$PO_4/РАА-F1$, мг/л	отс.	0,78	0,80	0,85	0,98	0,093	0,097	0,105	0,130

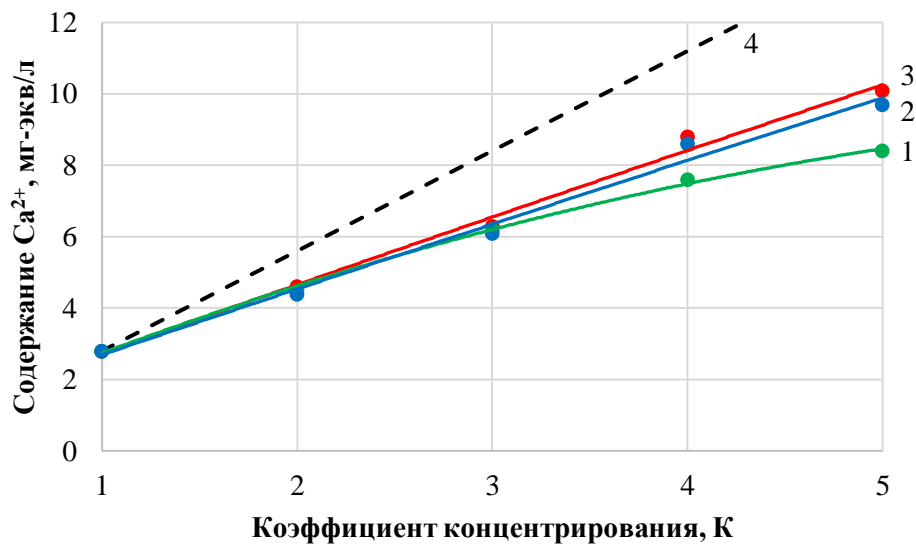


Рисунок 2.13 – Результаты экспериментов по определению эффективности ингибиторов, адсорбированных на мембране. Зависимость концентрации

ионов кальция в циркулирующей воде от коэффициента концентрирования K : 1 – без добавления ингибитора; 2 – ингибитор РАА-F1; 3 – ингибитор Аминат™ К; 4 – теоретическое содержание кальция.

Результаты исследований представлены в таблице 2.2 и на рисунке 2.13. Для оценки ингибирующей способности адсорбированного на мембране антискаланта полученные данные представлены в сравнении с холостым опытом (без добавления ингибитора) в виде зависимостей содержания Ca^{2+} от K . Из представленных данных можно сделать вывод, что адсорбированный реагент оказывает определенное ингибирующее воздействие на интенсивность осадкообразования, но этот эффект значительно меньше выражен, чем действие реагента, растворенного в исходной воде.

Исследования на СЭМ и ФМ (2 и 4 серия)

По окончании экспериментов образцы мембран извлекались из мембранного элемента, высушивались при комнатной температуре и изучались на сканирующем электронном (СЭМ) и флуоресцентном (ФМ) микроскопах.

На рисунке 2.14 показаны фотографии мембран, извлечённых после опытов с ингибитором РАА-F1 во второй серии экспериментов. Фон изображения – темный, что означает отсутствие заметной адсорбции ингибитора на поверхности мембраны. Флуоресцентный РАА-F1 концентрируются на кристаллах карбоната кальция, которые отчетливо видны на фото. При этом наблюдаемая интенсивность свечения флуорофора меньше в центрах кристаллов, чем по их краям (рисунок 2.14б). Из этого можно сделать предположение, что при формировании зародышей кристаллов карбоната кальция сорбция ингибитора на них незначительна.

На рисунке 2.15 представлены микрофотографии обратноосмотической мембраны, извлеченной после холостого опыта без ингибитора. На мембране видны скопления из кристаллов, покрывающие около 1% ее поверхности и

представляющие собой наиболее характерную для подобных отложений кристаллическую фазу карбоната кальция – кальцит [84, 88, 105, 106].

Изучение поверхности мембраны, извлеченной после опытов с ингибитором HEDP-F, показывает, что этот антискалант также концентрируется на поверхности кристаллов карбоната кальция (рисунок 2.16). Сами кристаллы имеют меньший средний размер, по сравнению с кристаллами на рисунке 2.15, полученными в опытах без добавления ингибитора.

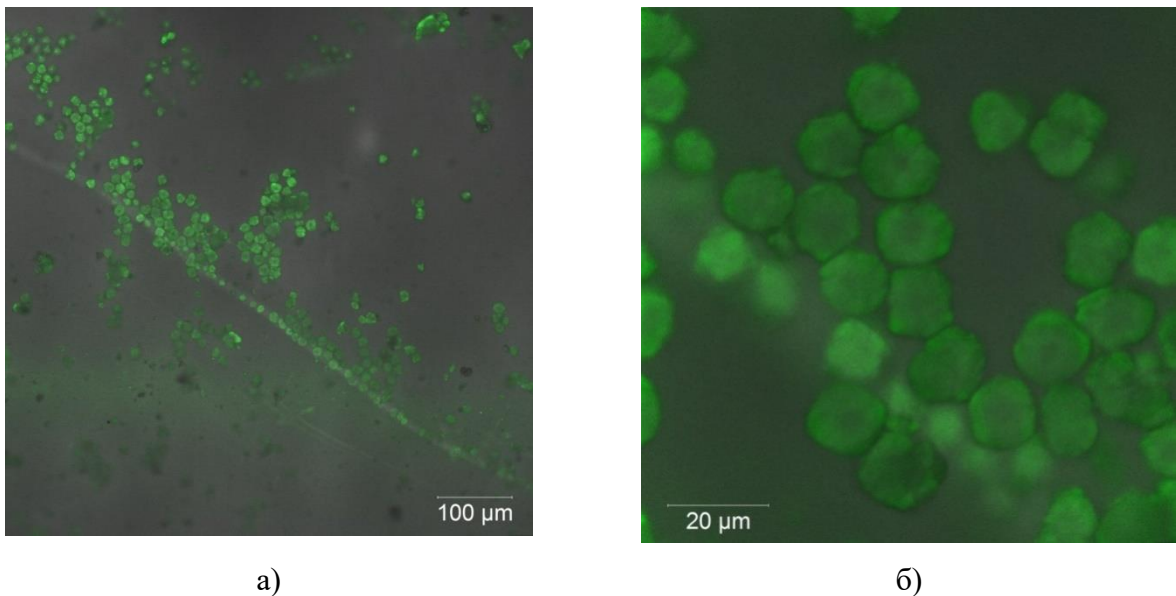


Рисунок 2.14 – Микрофотографии поверхности мембраны CSM 1812-100 GPD полученные на флуоресцентном микроскопе после проведения экспериментов с ингибитором PAA-F1 (5 мг/л).

На первый взгляд, данные, представленные на рисунках 2.14 – 2.16, доказывают традиционный механизм ингибирования: молекулы антискалантов адсорбируются на поверхности кристаллов CaCO_3 и замедляют их рост и агрегацию. Однако стоит обратить внимание на микрофотографии (рисунок 2.16), полученные на ФМ, изображения на которых свидетельствуют о неравномерном расположении HEDP-F на некоторых частицах кальцита. На фотографиях наблюдаются кристаллы с повышенным накоплением

антискаланта, а размер кристаллов кальцита, покрытых антискалантом, и непокрытых почти одинаков. Если бы ингибитор адсорбировался на уже образовавшемся кристалле и тормозил его рост, согласно классической теории ингибирования, то размер кристаллов без ингибитора был бы гораздо больше.

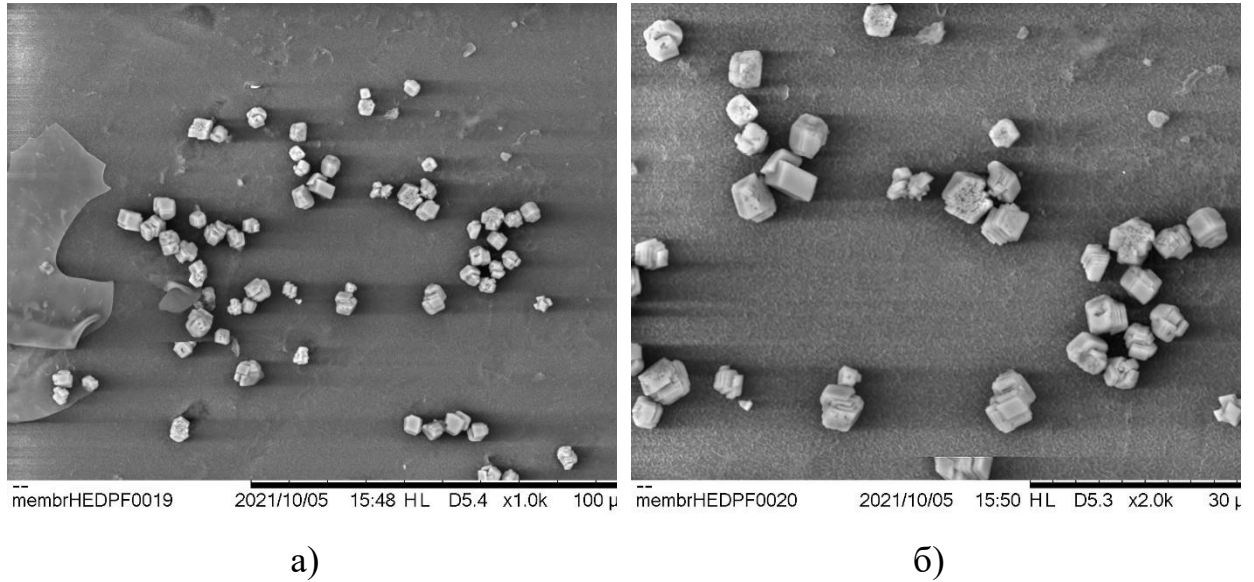


Рисунок 2.15 – Микрофотографии поверхности мембраны после опыта без ингибитора, полученные с помощью СЭМ. Маркер — шкалы соответствует 100 мкм (а) и 30 мкм (б).

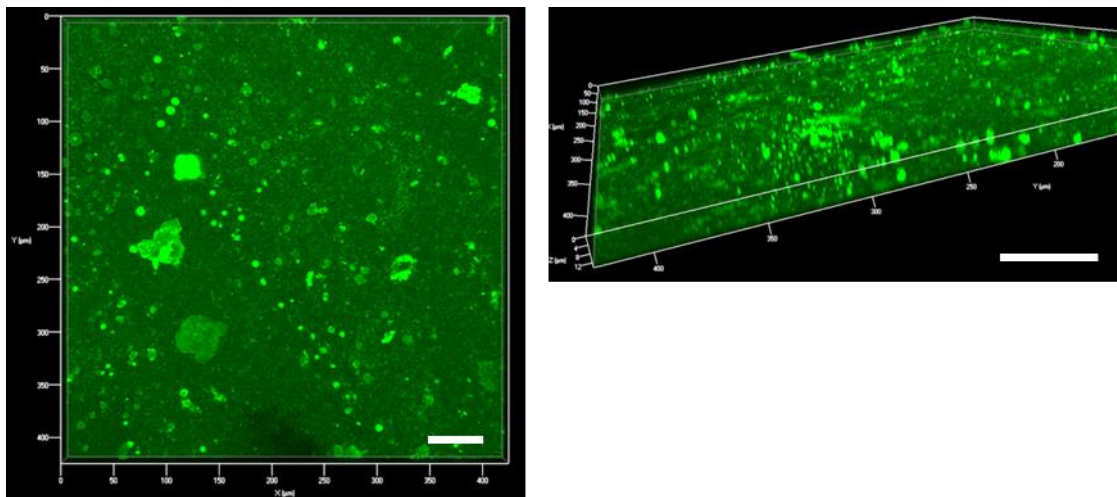
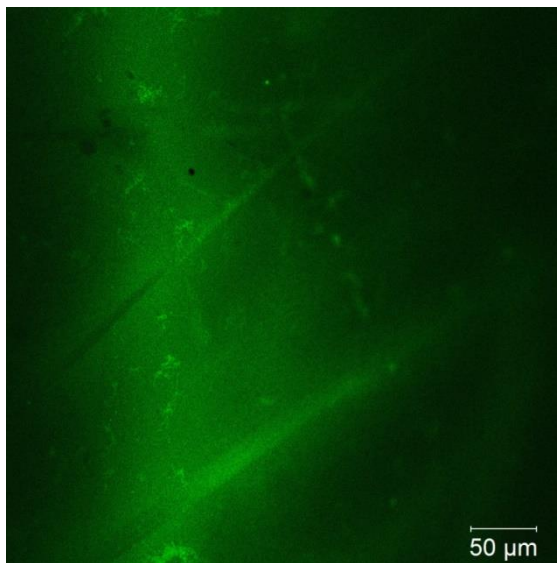


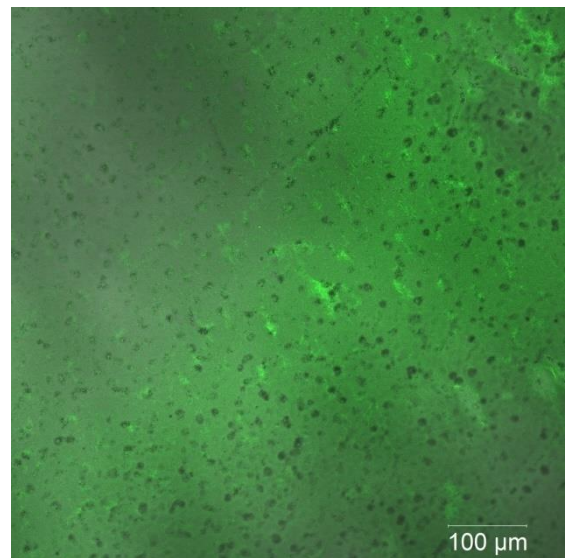
Рисунок 2.16 – Трехмерные флуоресцентные изображения поверхности мембран после эксперимента с добавлением 5 мг/л HEDP. Маркер — шкалы соответствует 50 мкм.

Предполагается, что сорбция HEDP-F на поверхности уже образовавшегося CaCO_3 играет второстепенную роль в замедлении образования отложений.

В экспериментах по сорбции на мембране антискалантов, растворенных в дистиллированной воде, картина иная. Ингибитор PAA-F1 равномерно адсорбируется на поверхности обратноосмотической мембраны, что хорошо видно на фото (рисунок 2.17а). После проведения опыта с концентрированием водопроводной воды на мембранном элементе, через который предварительно пропускался раствор ингибитора PAA-F1, поверхность мембраны покрывается мелкими кристаллами карбоната кальция (рисунок 2.17б), которые видны как темные объекты на ярком зеленом фоне. На кристаллах не видно заметных количеств флуорофора, светится только поверхность мембраны. Тем не менее, результаты измерения концентрации кальция в циркулирующей воде (рисунок 2.13) показывают, что ингибитор, перешедший с поверхности мембраны в раствор, все же принимает участие в замедлении роста кристаллов кальцита.



а)



б)

Рисунок 2.17 – Микрофотографии исходной мембраны CSM 1812-100 GPD на флуоресцентном микроскопе после пропускания через неё раствора PAA-F1

(5 мг/л) в дистиллированной воде (а), и после последующих экспериментов на водопроводной воде (б).

На основании проведенных экспериментов была предложена новая теория образования осадка в УОО. При анализе исследований воды методом лазерного динамического рассеяния [75, 107], было сделано предположение, что образование зародышей происходит в объёме жидкой фазы на микрогетерогенных примесях, всегда изначально присутствующих в любых рассолах.

Как будет показано ниже, результаты исследования образования осадка сульфата кальция в мембранных аппаратах в присутствии антискалантов подтверждают гипотезу о роли микропримесей в зародышеобразовании и о взаимодействии антискаланта с нано/микрочастицами. Анализ фото на рисунках 2.15 и 2.16 и наличие темной области в центрах кристаллов дает основание предположить, что зародыши кристаллов формируются на взвешенных нано/микрочастицах без участия ингибитора, а затем происходит адсорбция ингибитора на поверхности растущих кристаллов (рисунки 2.15б, 2.16). Параллельно идёт процесс сорбции ингибитора на микро- и нанопримесях. Существенная часть из них блокируется молекулами PAA-F1. Это, в свою очередь, вызывает резкое сокращение числа кристаллов карбоната кальция, наблюдаемое на рисунке 2.16 по сравнению с рисунком 2.15.

Следует отметить, что наблюдение за процессом кристаллизации малорастворимых солей в присутствии ингибиторов в ходе постепенного повышения степени пересыщения раствора позволило по-новому взглянуть на механизм действия ингибиторов. Этот взгляд существенно отличается от традиционных представлений о действии антискалантов, полученных при экспериментальных исследованиях с пересыщенными растворами, описанных в главе 1 [108] и требует дальнейшего изучения. Визуализация процесса ингибирования осадков малорастворимых солей с помощью флуоресцентных

реагентов открывает новые перспективы в области совершенствования технологии опреснения и обессоливания воды обратным осмосом.

2.6. Эксперименты по опреснению воды, содержащей сульфат кальция

2.6.1. Постановка эксперимента по опреснению воды с высоким содержанием сульфата кальция

Значение растворимости гипса в воде при 25°C, предоставленное разными исследовательскими группами, колеблется от 0,018 до 0,025 моль/л и сильно зависит от фонового содержания NaCl [84]. Для приготовления модельных растворов использовались $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SO_4 х.ч. в кристаллической форме. Оба реактива по отдельности растворяли в дистиллированной воде (проводимость 2 мкСм/см) для приготовления исходных растворов с концентрацией 0,03 моль/л. После полного растворения исходные растворы представляли собой прозрачные бесцветные жидкости, которые преднамеренно не подвергались фильтрации. Для экспериментов по образованию гипса (CaSO₄ · 2H₂O) каждый основной раствор кальция и сульфата был приготовлен в таких концентрациях, что при смешивании в объемном соотношении 1:1 они давали 0,015 моль/л [Ca²⁺] и 0,015 моль/л [SO₄²⁻]. Это немного ниже уровня насыщения 0,025 моль/л. Величина pH раствора составляла 6,6 – 6,8. Использовались мембраны обратного осмоса. Установка работала в циркуляционном режиме с постоянным отбором пермеата. Пробы концентрата отбирались при значениях $K = 2, 4$ и 6 .

Результаты холостого эксперимента С и основного эксперимента С'

На рисунке 2.18 показано, как РАА-F1 ингибирует образование гипсовых отложений на обратноосмотической мембране (кривая «с'») по сравнению с опытом без ингибитора (кривая «с»). На кривой «с» видно увеличение

содержания Ca^{2+} от 0,015 до 0,025 моль/л. Концентрация Ca^{2+} растет и достигает максимума при $K = 2$, когда достигается предел растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Затем концентрация кальция начинает снижаться за счет образования кристаллов гипса и в конце опыта ($K = 5$) падает до исходного уровня. Таким образом, бóльшая часть кальция (около 80%) выпадает в виде осадка $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Изменение концентрации кальция в зависимости от K в концентрате для основного эксперимента C' и для холостого эксперимента почти одинаковы для $K \leq 1,5$. Когда $K > 1,5$, кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинают формироваться в основном эксперименте (кривая «с»), в то время как в присутствии РАА-F1 этот процесс начинается при $K > 3$, и образование гипса идет медленнее, чем в холостом опыте. Значительный сдвиг кривой «с'» относительно кривой «с», очевидно, указывает на то, что имеет место эффективное ингибирование. Для $K = 3$ РАА-F1 обнаруживает около 90% ингибирования, а для $K = 4$ – около 60%.

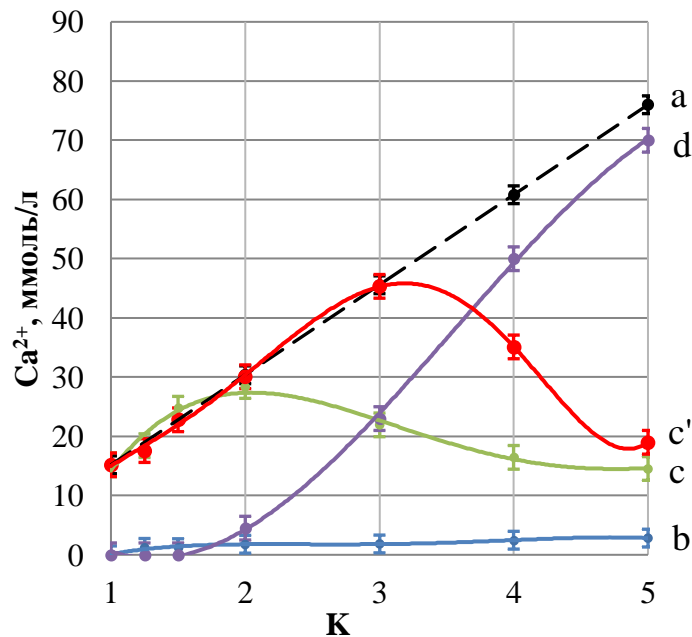


Рисунок 2.18 – Изменение концентрации кальция в экспериментах С и С' с РАА-F1: а – общая (теоретическая) концентрация кальция в концентрате; б – концентрация Ca^{2+} в пермеате; с – «свободный» Ca^{2+} в концентрате в пробе без ингибитора; с' – «свободный» Ca^{2+} в концентрате в пробе с ингибитором;

d – содержание Ca^{2+} на поверхности мембраны в виде гипса, выраженное в единицах концентрации Ca^{2+} (опыт без ингибитора).

Полученные отложения на поверхности мембраны (рисунок 2.19) хорошо соответствует типичной морфологии игольчатообразных кристаллов гипса [108].

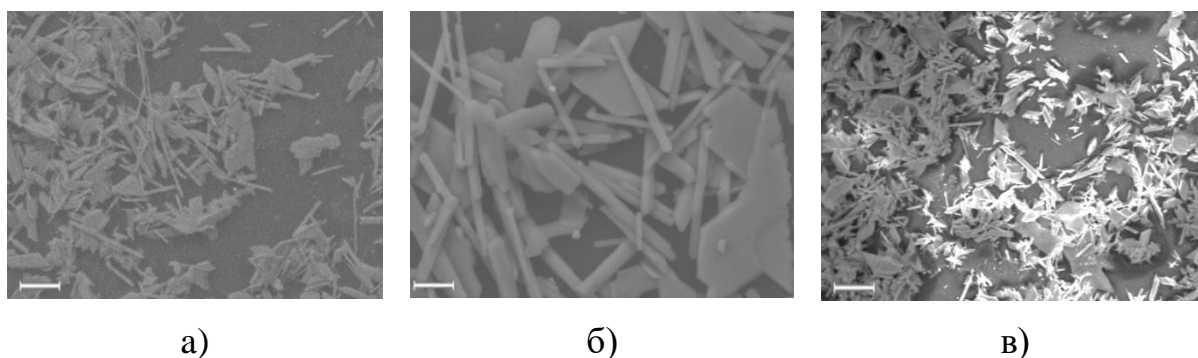
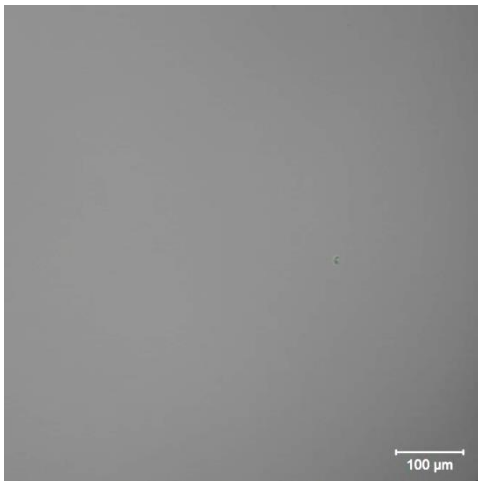


Рисунок 2.19 – Микрофотографии поверхности мембраны с отложениями гипса в конце эксперимента С. Ингибитор РАА-F1. Маркер шкалы соответствует 20 мкм (а, в) и 5 (б) мкм.

На рисунке 2.20 представлены микрофотографии капле концентрата, полученные на флуоресцентном микроскопе. Они хорошо соответствуют графику «с» на рисунке 2.18: действительно, в исходной воде и при двукратном концентрировании кристаллы не обнаруживаются (рисунки 2.20а, б). При $K = 3$ начинается осаждение гипса; соответствующее изображение (рисунок 2.20в) указывает на лавинообразное образование множества гипсовидных кристаллов со средним размером от 10 до 20 мкм. Они намного меньше, чем те, что были обнаружены на поверхности мембраны после завершения эксперимента. Изображения (рисунки 2.19, 2.20) свидетельствуют, что кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ главным образом образуются не на поверхности мембраны, а в объеме циркулирующего раствора. На поверхности и внутри большинства кристаллов гипса нет следов присутствия

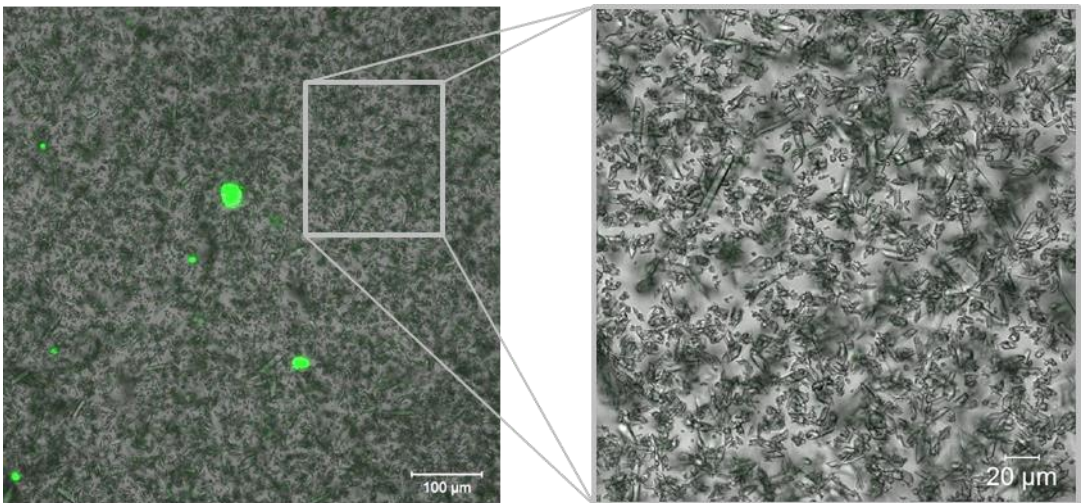
ингибитора (рисунок 2.20), что говорит о том, что ингибитор почти не взаимодействует с зародышами и растущими кристаллами.



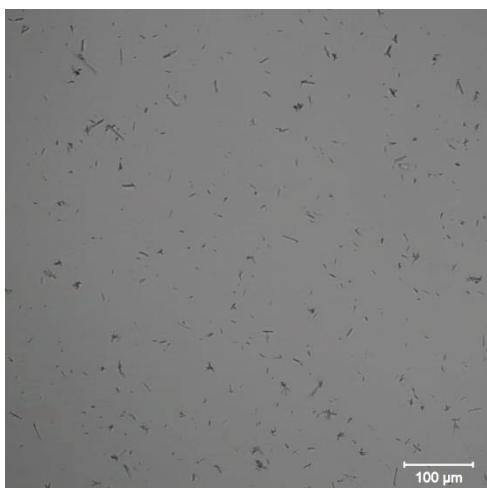
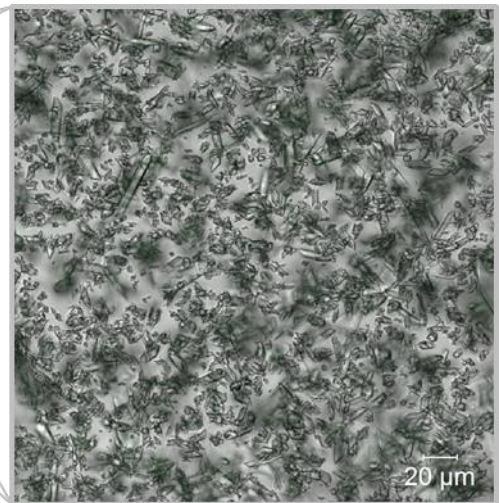
а)



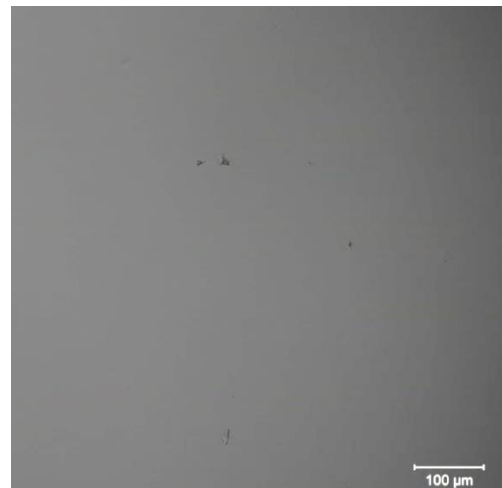
б)



в)



г)



д)

Рисунок 2.20 – Микрофотографии исходных капель недонасыщенного раствора гипса (а) и концентрата при $K = 2$ (б), $K = 3$ (в), $K = 4$ (г), $K = 5$ (д) в эксперименте «С'», полученные с помощью ФМ. Ингибитор РАА-F1.

2.6.2. Предполагаемый механизм ингибирования гипса РАА-F1 в процессе опреснения методом обратного осмоса

Ингибитор РАА-F1 зарекомендовал себя как эффективный антискалант при обратноосмотическом опреснении растворов с высоким содержанием сульфата кальция, рисунок 2.18. Это также было ранее подтверждено статическими экспериментальными испытаниями [109]. Однако визуализация молекул РАА-F1 ясно указывает на отсутствие определенного взаимодействия между этим ингибитором и гипсом во время опреснения методом обратным осмосом. Такой же результат был получен ранее при исследованиях с флуоресцентным ингибитором HEDP-F при обратноосмотическом опреснении раствора сульфата кальция [92], в статических опытах с гипсом [88] и баритом [76]. Предполагаемый механизм ингибирования кристаллического осадка сульфата кальция описан в [92], и полученные автором в настоящей работе данные для ингибитора РАА-F1 также свидетельствуют в пользу этой гипотезы.

Проведенные эксперименты подтверждают, что механизм ингибирования включает 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. Таким образом, при пересыщении раствора гипса потенциальные центры сорбции на поверхности нано/микрочастиц становятся гораздо менее доступными для формирования слоев гипса. Это тормозит и замедляет процесс образования осадка.

Ингибитор уменьшает количество потенциальных центров зародышеобразования гипса в объеме за счет блокирования значительной части фоновых нано/микрочастиц. Это приводит к более медленному росту и агрегации зародышей гипса по сравнению с холостым экспериментом без ингибитора.

Полученные данные представляют собой важное уточнение механизма работы ингибитора. Традиционные подходы [1, 110, 111] решают проблему ингибирования образования отложений в результате прямого взаимодействия малорастворимой соли или ее кристаллической поверхности с молекулами ингибитора. В этой связи способность молекулы ингибитора абсорбироваться на образующем кристаллические отложения химическом веществе приобретает ключевое значение. Между тем полученные нами данные ясно показывают, что такого взаимодействия может и не быть. Тогда ингибирование можно представить просто как конкуренцию между труднорастворимыми ионами солей и молекулами ингибитора за фоновые центры зародышеобразования, которые всегда присутствуют в воде, проходящей опреснение. Таким образом, становится важным противоположное явление: способность вещества, образующего кристаллические отложения, абсорбироваться на нано/микрочастицах, покрытых слоем ингибитора.

Полученные результаты также показывают, что флуоресцентные ингибиторы [93] могут стать очень мощным инструментом в исследованиях ингибирования кристаллических осадков.

2.7. Выводы по 2 главе

1. Установлено, что чем выше доза ингибитора в исходной воде, тем интенсивнее идет его адсорбция на поверхности кристаллов. «Слабый» ингибитор адсорбируется с меньшей скоростью, чем «сильный» ингибитор, при прочих равных условиях осадкообразования. Скорость адсорбции на кристаллах пропорционально увеличивается вместе с ростом скорости осадка.

2. Способность ингибитора замедлять образование кристаллических осадков связана как с его сорбционной активностью, так и со способностью блокировать активные центры роста кристаллов.

3. Визуализация процесса ингибирования с помощью ингибиторов с флуоресцентными метками позволила подкрепить механизм ингибирования и образования кристаллических осадков, а именно: обнаружено, что испытанные ингибиторы хорошо сорбируются на поверхности полимерной мембраны при отсутствии комплексообразующих ионов в воде (например, в дистиллированной воде). При этом, в процессе обработки воды, содержащей катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} (природная вода), ингибитор в гораздо меньшей степени взаимодействует с поверхностью обратноосмотической мембраны, а активно образует комплексы с этими катионами.

4. Визуализация мест накопления флуоресцентного ингибитора показала, что фаза зарождения (образование кристаллов зародышей) происходит без участия ингибитора. После образования зародыша его дальнейший рост контролируется адсорбцией ингибитора на поверхности кристалла.

5. 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, всегда присутствующих в водных растворах.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ТИПА ИНГИБИТОРА И МЕМБРАНЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МЕМБРАННЫХ УСТАНОВОК

3.1. Закономерности образования отложений карбоната кальция в мембранном аппарате

В первой серии опытов с карбонатом кальция, описанной в главе 2, определялись ионный состав пермеата и концентрата на протяжении циркуляционных экспериментов и роста значений K . Как было показано в работах Первова А.Г. [20, 28, 64], источником кристаллообразования в рулонных мембранных аппаратах в основном являются т.н. «застойные зоны», где узлы сетки турбулизатора контактируют с поверхностью мембраны и поступление исходного раствора и отток концентрата затруднены. Там достигаются высокие степени пересыщения по малорастворимым солям и начинает выпадать осадок. Впоследствии рост осадка распространяется из застойных зон вместе с вымываемыми оттуда кристаллами по всей поверхности мембраны [20]. Для оценки общего солесодержания воды в застойных зонах на поверхности мембраны в отдельных опытах значение K увеличивалось до тех пор, пока солесодержание пермеата не сравнивается с солесодержанием исходной воды. В этом случае можно считать, что солесодержание циркулирующего раствора и значение K соответствуют условиям в застойных зонах.

В связи с этим представляет интерес описание зависимости скоростей адсорбции антискалантов на поверхности зародышей, образующихся в начале фазы нуклеации. Данные по скорости адсорбции ингибиторов АминатTM К и Jurbysoft M422 в зависимости от их дозы, полученные в экспериментах, описанных в главе 2, представлены на рисунке 3.1. Как видно из графиков, при одинаковых дозах ингибитор АминатTM К адсорбируется с большей интенсивностью, чем Jurbysoft M422, причем последний даже с дозой 10 мг/л

не может обеспечить скорость адсорбции, достигаемой ингибитором Аминат™ К при дозах 5 мг/л и выше. Таким образом, используя подход, показанный на рисунке 3.1, мы можем сравнить ингибирующую способность различных применяемых реагентов: видно, что Аминат™ К при дозе 2 мг/л проявляет такую же адсорбционную способность как Jurbysoft М422 при дозе 4 – 5 мг/л.

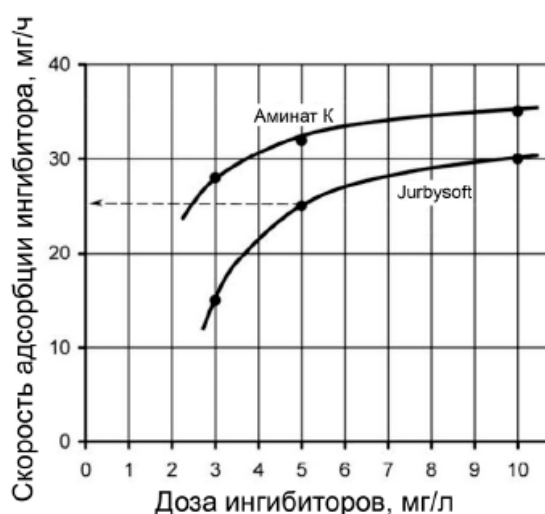


Рисунок 3.1 – Зависимости скоростей адсорбции Аминат™ К и Jurbysoft М422 от дозы ингибитора.

3.2. Определение состава фосфонатных ингибиторов

Фосфонаты, антискаланты на основе фосфоновых кислот, несмотря на активное развитие полимерных и «зеленых» ингибиторов, до настоящего времени по-прежнему считаются основным эффективным классом антискалантов. В то же время, исследования и опыт эксплуатации показывают, что разные фосфонаты демонстрируют разные способности по ингибированию солеотложений. Как будет показано ниже, различие в их эффективности в основном связано с концентрацией метилиминодиметиленфосфоновой кислоты (МИДФ), образующейся в процессе синтеза ингибитора.

На рисунке 3.2 показаны спектры, дающие данные о концентрации МИДФ. Так антискалант Jurbysoft M422 (рисунок 3.2а) представляет собой смесь НТФ и ОЭДФ и практически не содержит МИДФ (таблица 3.1), поэтому демонстрирует наименьшую эффективность. АминатTM К и Эктоскейл 450-1 (рисунки 3.2б и 3.2в) считаются смесью НТФ и МИДФ, но соотношение концентрации МИДФ к НТФ в АминатTM К выше, чем в Эктоскейл 450-1 (таблица 3.1).

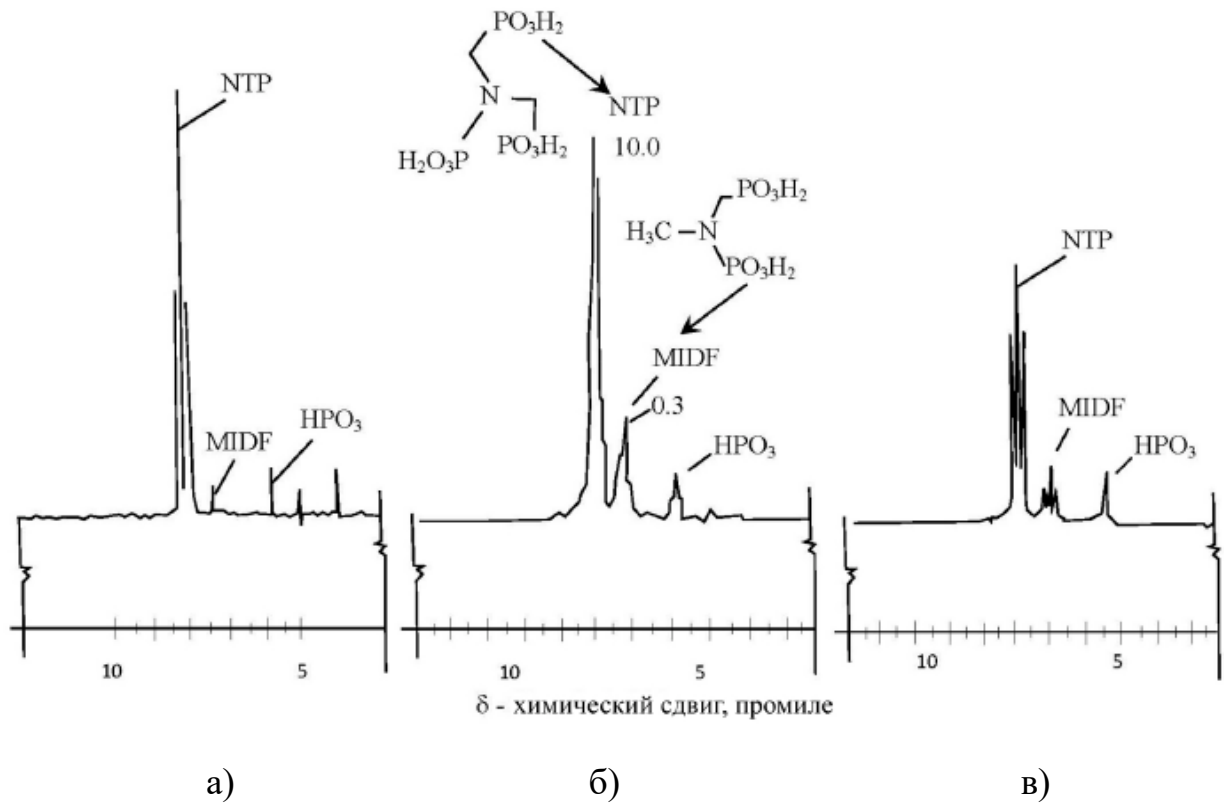


Рисунок 3.2 – Спектры ЯМР различных ингибиторов: а) Jurbysoft M422; б) АминатTM К; в) Эктоскейл 450-1.

Таблица 3.1

Отношение концентраций основных компонентов в антискалантах на основе фосфоновой кислоты.

№	Ингибитор	НТФ : МИДФ	H ₃ PO ₃ (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	–

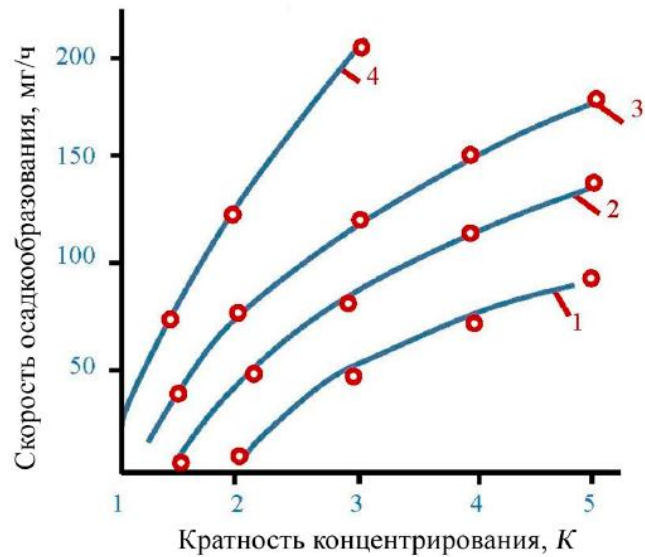
Эти выводы будут очень полезны при выборе и закупке антискалантов для промышленных УОО. Метод ЯМР может быть удобным инструментом при оценке качества поставляемого реагента, так как наличие в составе достаточного (регламентированного) количества МИДФ в образце из рассматриваемой партии антискаланта будет гарантировать его хорошие ингибирующие качества и соответствие техническому заданию.

Можно сформулировать следующие рекомендации по выбору ингибитора: для первоначального подбора антискаланта необходимо провести лабораторные испытания для определения эффективности антискаланта на основе расчета скорости образования осадков солей кальция по методике, использованной в настоящей работе. У выбранного антискаланта делается спектр ЯМР и используется как образец. Далее, при закупке больших объемов заданного антискаланта, во избежание поставок подделок, необходимо делать спектры ЯМР проб, отбираемых из каждой партии, и сравнивать их с образцом.

3.3. Определение эксплуатационных показателей мембранных установок

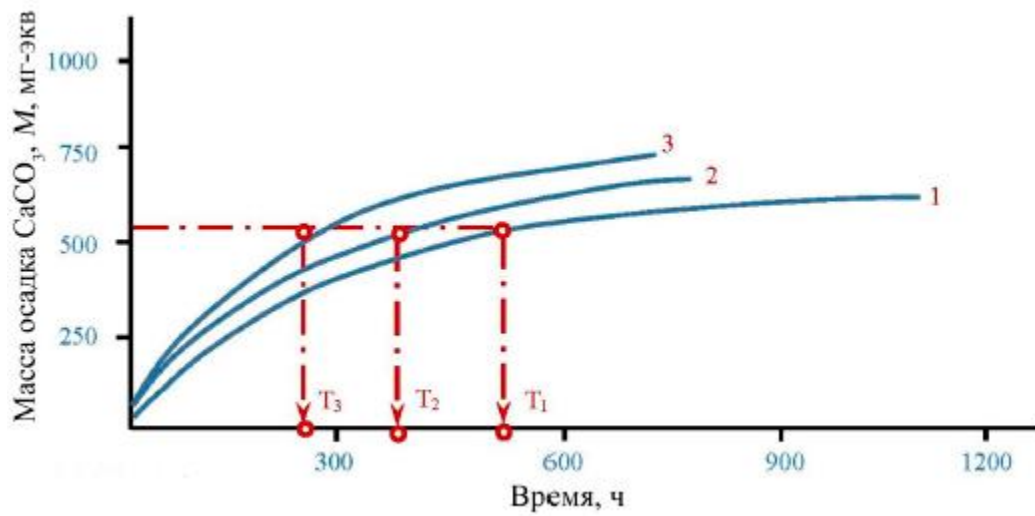
Применение антискалантов обеспечивает снижение скорости образования солеотложений и увеличение межпромывочного периода работы мембранной установки. Скорости осадкообразования для трех коммерческих антискалантов (Аминат™ К, Jurbysoft M422 и Эктоскейл 450-1), протестированных с дозой 5 мг/л на московской водопроводной воде (см. рисунок 2.5в), представлены на рисунке 3.3а. На рисунке 3.3б представлена

зависимость накопленного количества карбоната кальция от времени, полученная ранее при работе аналогичных рулонных элементов типа 1812 BLN на московской водопроводной воде при дозе ингибитора Аминат™ К 5 мг/л. Подобные графики используются для прогнозирования эксплуатационных характеристик мембранных установок [20, 64]. На рисунке 3.3б показано рекомендуемые значения наработки – T_1 , T_2 , T_3 , соответствующие определенной массе осадка карбоната кальция – 600 мг-экв. Для случаев, когда используются другие антискаланты, обеспечивающие меньшую эффективность и более высокие значения скорости образования осадка, необходимо сократить время работы до промывки (рисунок 3.3в). Слишком частые химические промывки, соответствующие меньшей массе накопленного осадка, экономически нецелесообразны. Если проводить химическую промывку позже, чем было рекомендовано, количество скопившегося осадка возрастает и может снизить способность химической промывки к растворению солеотложений. Таким образом, определенное количество солеотложений сохраняется после неэффективных промывок и постепенно возрастает. И даже при «оптимальном» количестве осадка и интервале между промывками некоторая часть осадка все же остается в мембранных аппаратах. Это объясняет, почему никакие успешно спрогнозированные значения периода эксплуатации между промывками и выбранные антискаланты не могут обеспечить в долгосрочной перспективе постоянный поток пермеата и сохранение селективности мембран (рисунок 3.3г).

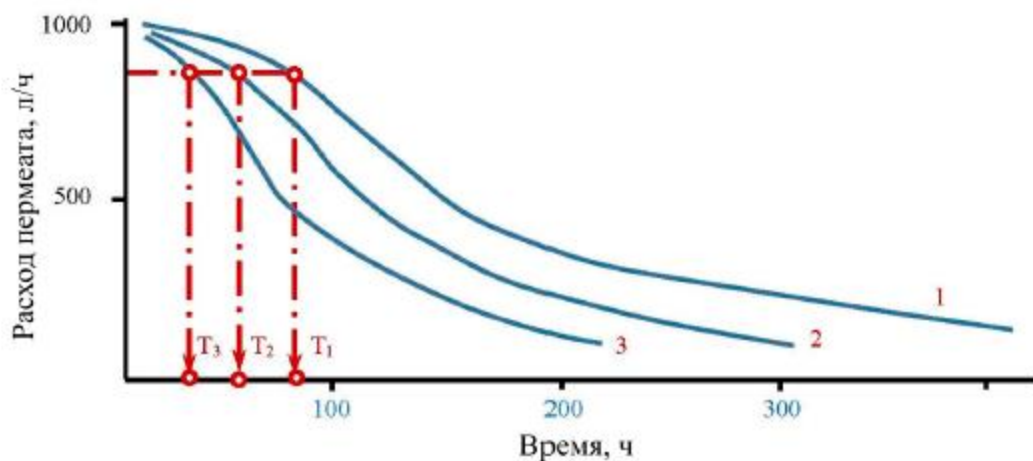


а)

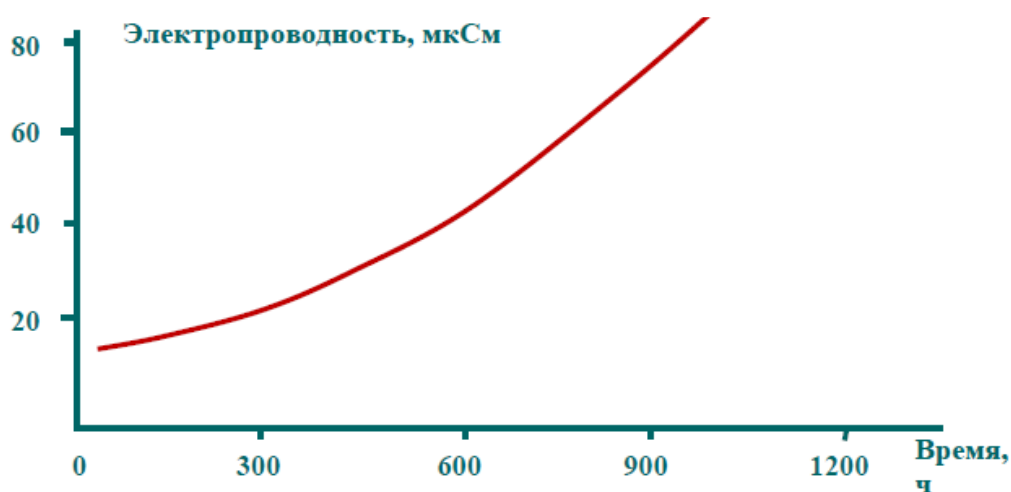
Рисунок 3.3 – Методы прогнозирования снижения потока пермеата при использовании различных антискалантов: а) зависимость скоростей осадкообразования от К (1 – Аминат™ К, 2 – Jurbysoft M422, 3 – Эктоскейл 450-1, 4 – без ингибитора).



б)



в)



г)

Рисунок 3.3 (окончание) – б) зависимость массы осадка от времени; в) снижение потока пермеата со временем; г) рост удельной электропроводности пермеата со временем.

Графики проведения промывок можно определить на основе проведенных ранее Первовым А.Г. [20, 64] исследований по определению скоростей накопления в мембранных аппаратах карбоната кальция и влияния накопленного осадка на снижение производительности и селективности мембран. На основе этих данных разработана программа определения режимов промывок, которая позволяет в зависимости от состава исходной воды, величины рабочего давления, величины выхода фильтрата установки и типа использованных мембран определить график снижения производительности мембран с течением времени и «наметить» оптимальный

срок непрерывной работы перед проведением промывок [103]. Оптимальный срок работы определяется, исходя из расчета времени работы установки, соответствующему минимальным расходам на моющие растворы.

3.4. Испытания с нанофильтрационными мембранами

Проблема образования на обратноосмотических мембранах солеотложений карбоната кальция особо остро встает при обработке вод с высокой жесткостью. Это приводит к быстрому снижению производительности мембранных аппаратов. Испытания различных ингибиторов показывают, что никакие их виды не позволяют полностью предотвратить образования кристаллических осадков. Для снижения интенсивности осадкообразования при обработке подземных вод величину выхода фильтрата в обратноосмотических установках устанавливают не выше 0,65 – 0,75. Дальнейшее увеличение величины выхода фильтрата приводит к интенсивному образованию осадка карбоната кальция вследствие высоких значениях пересыщения по нему в концентрате.

Как отмечалось выше в 1-й главе, при использовании нанофильтрационных мембран интенсивность осадкообразования должна быть существенно меньше, чем при использовании мембран обратного осмоса. Использование эффективных ингибиторов и нанофильтрационных мембран должно позволить значительно увеличить выход фильтрата без риска сокращения межпромывочных интервалов и срока службы мембранных элементов.

Для проверки этого предположения автором проведено сравнение скоростей накопления осадка при концентрировании водопроводной воды обратным осмосом и нанофильтрацией в присутствии наиболее эффективного антискаланта из ранее протестированных ингибиторов – АминатаTM К. Опыты проводились на лабораторной установке и по методике, описанных во 2-й главе, на рулонных элементах типа 1812 с нанофильтрационными мембранами NE-70 (CSM, Корея) и обратноосмотическими мембранами BLN.

На рисунке 3.4 приведены полученные графики зависимостей скоростей накопления осадка от кратности концентрирования. Из представленных данных видно, что использование нанофильтрационных мембран позволяет существенно снизить интенсивность образования карбоната кальция в мембранных аппаратах, даже при низких дозах ингибитора (1 мг/л). Это сокращает затраты на химические промывки мембранных элементов и в целом увеличивает надежность мембранной установки.

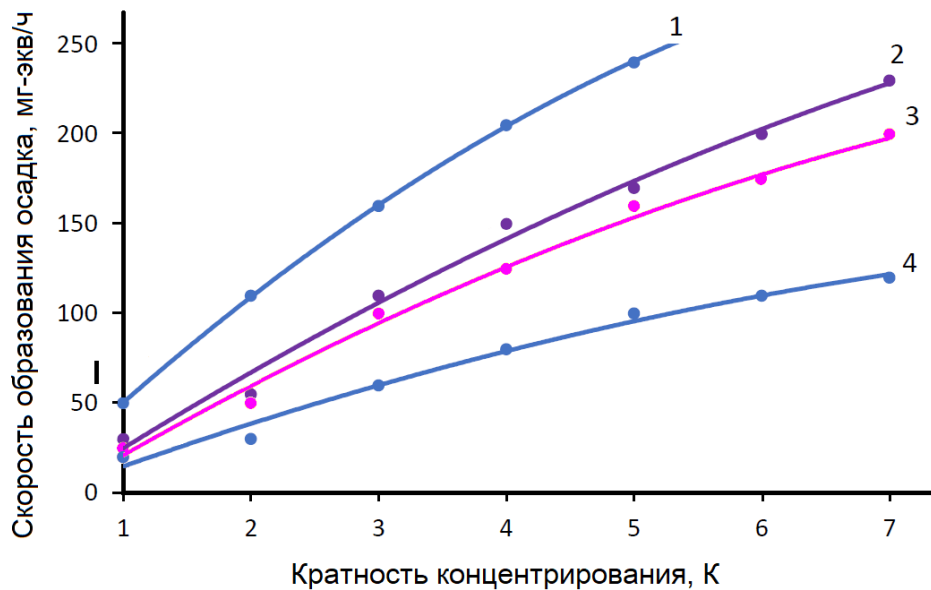


Рисунок 3.4 – Сравнение скоростей осадкообразования в нанофильтрационных и обратноосмотических мембранных аппаратах: 1 – BLN, доза Аминат™ К – 5 мг/л; 2 – NE70, без добавления ингибитора; 3 – NE70, доза Аминат™ К – 1 мг/л; 4 – NE70, доза Аминат™ К – 5 мг/л

3.5. Особенности применения ингибиторов в схемах опреснения морских и подземных минерализованных вод

Одна из особенностей обратноосмотического опреснения морских или высокоминерализованных подземных вод – это повышенные энергозатраты, которые являются следствием высоких рабочих давлений (30 – 50 бар и более) и низкого выхода фильтрата. Распространенным приемом снижения потребления электроэнергии на мембранных опреснительных установках

служит использование рекуператоров энергии потока концентрата. С момента внедрения обратного осмоса для опреснения воды ведутся разработки низконапорных и энергосберегающих мембран для морских и минерализованных вод.

Вторая особенность – это проблема удаления бора, которая возникает не только при получении питьевой воды из морской, но и при опреснении многих минерализованных артезианских вод [83, 112]. Норматив по бору в питьевой воде составляет 0,5 мг/л, среднее содержание в высокоминерализованных водах – 4 – 5 мг/л. Бор находится в морской или подземной воде в виде борной кислоты, поэтому обратноосмотические мембраны задерживают его плохо. Для повышения селективности мембран по бору, борную кислоту переводят в диссоциированную форму путем подщелачивания воды до $\text{pH} = 9,5 - 10$, а это в свою очередь приводит к увеличению интенсивности образования осадка карбоната кальция.

Минерализованные воды как правило характеризуются высоким содержанием сульфатов, поэтому необходимо решать вопрос и о предотвращении выпадения сульфата кальция на мембранах. Для ингибирования осадков сульфата и карбоната кальция наиболее часто применяют антискаланты на основе солей фосфоновых кислот. При опреснении морской воды концентрат обратноосмотических установок обычно сбрасывается в море и присутствие в нем соединений фосфора создает угрозу эвтрофикации водоема. Повышение внимания к экологическим проблемам при опреснении воды побудило исследователей к разработке и внедрению новых типов антискалантов, не содержащих соединения фосфора и азота – «зеленых» ингибиторов [83].

3.6. Современные схемы опреснения морской воды

Помимо использования рекуператоров энергии потока концентрата, сокращение энергопотребления можно достичь за счет двухступенчатого опреснения морских или высокоминерализованных подземных вод (рисунок 3.5). На первой ступени применяются нанофильтрационные мембраны,

работающие под давлением ниже 40 бар и позволяющие получить фильтрат с содержанием 5 – 15 г/л (при опреснении морской воды) [87, 113]. На второй ступени устанавливают низконапорные обратноосмотические аппараты. Это позволяет вести процесс опреснения при низких рабочих давлениях (15 – 16 бар). Такая схема дает возможность увеличить до 50% выход фильтрата на каждой ступени и использовать менее дорогие компоненты, рассчитанные на более низкое давление: трубопроводы, насосы, запорную арматуру, корпуса мембран. Двухступенчатая схема также рекомендуется для решения противоречия с подщелачиванием, необходимым для удаления бора и «вредным» для мембран: большинство ионов жесткости задерживаются на первой ступени, после нее производится повышение pH и далее бор удаляется на второй ступени.

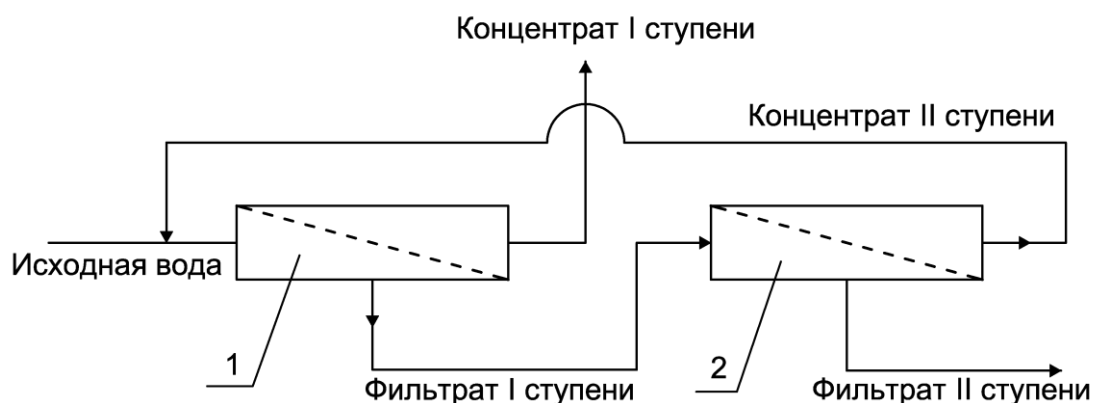


Рисунок 3.5 – Принципиальная схема опреснения морской воды:

1 – первая ступень с нанофильтрационными мембранами; 2 – вторая ступень с обратноосмотическими мембранами.

Для сравнения различных технологических схем мембранного опреснения морской воды и оценки вклада ингибитора в затраты на эксплуатацию опреснительной установки была проведена серия экспериментов на имитате воды Черного моря (таблица 3.2). Для моделирования второй ступени опреснения использовались имитаты, которые

соответствуют фильтрату после первой ступени обессоливания морской воды на обратноосмотических и нанофильтрационных мембранах.

Таблица 3.2

Химические составы имитатов

№	Имитат	Na ⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	TDS, мг/л
1	Вода Черного моря	261	10,0	50,0	1,0	20,0	300,0	17500
2	Фильтрат морской воды после NE-90	56,2	1,0	4,0	0,2	1,0	60	3600
3	Фильтрат морской воды после BLN	40,8	0,2	0,5	0,5	1,0	40	2400

Рассматривались следующие схемы опреснения:

- одноступенчатая на обратноосмотических мембранах среднего давления типа BE;
- двухступенчатая, на первой и второй ступени – низконапорные обратноосмотические мембраны типа BLN;
- двухступенчатая, на первой – мембраны типа BLN, на второй ступени – типа BE;
- двухступенчатая, на первой ступени – нанофильтрационные мембраны типа NE-90, на второй ступени – мембраны типа BLN.

Рассматривались варианты с добавлением ингибитора на первой и на второй ступени опреснения, а также холостые опыты без добавления ингибитора на первой ступени. Для подщелачивания использовался 2н раствор NaOH, который дозировался в имитаты для достижения величины pH = 8,8 – 8,9.

В опытах использовались рулонные мембранные элементы типоразмера 4040 (CSM, Корея). Рабочее давление на первой и второй ступени составляло

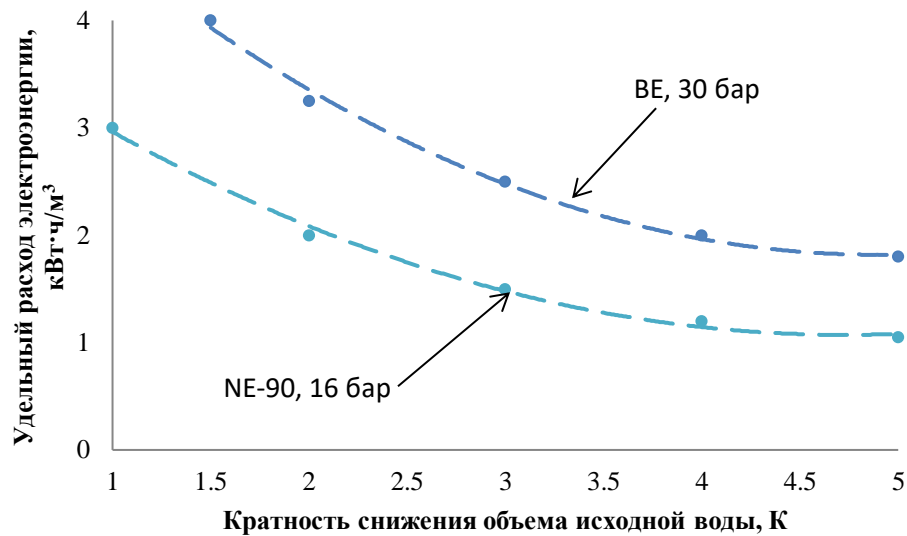
для мембран BLN и NE-90 16 бар, для мембран BE – 30 бар на первой ступени и 16 бар на второй ступени. В качестве антискалантов были выбраны фосфонат Аминат™ К и полиаспартат натрия – ПАСП (Shandong TaiHe Water Treatment Co. Ltd.). Последний относится к классу «зеленых» антискалантов, не содержащих фосфора и биоразлагаемых в окружающей среде, и продемонстрировал хорошую способность ингибировать образование осадков карбоната и сульфата кальция [83, 109].

Очевидно, что при подщелачивании воды перед обратноосмотическими мембранами, особенно в одноступенчатой схеме, требуется эффективный ингибитор солеотложений, от выбора которого будут зависеть эксплуатационные затраты на химические промывки мембран и на сам ингибитор [113-117].

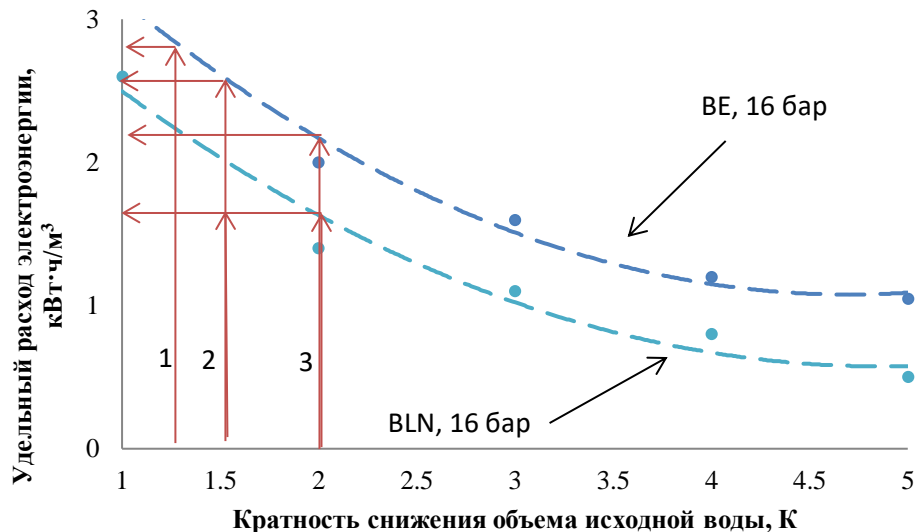
При оптимизации эксплуатационных затрат на мембранные установки обычно в качестве критерия оптимизации принимают выход фильтрата (коэффициент концентрирования). От него зависит потребление электроэнергии насосами высокого давления, расход ингибитора, темпы снижения производительности мембран (то есть средняя полезная производительность установки), частота химических промывок [116, 118, 119]. Для расчета двух последних величин необходимо определить скорости осадкообразования для заданных доз ингибитора и величин выхода фильтрата. Скорости образования осадка солей кальция определялись по уже известной методике, описанной в главе 2.

Данные, полученные при расчете удельного расхода электроэнергии для разных типов мембран, используемых на первой и второй ступени, приведены на рисунке 3.6. Результаты экспериментов по определению скорости образования осадка при дозах ингибиторов 10 мг/л сведены на рисунке 3.7. На результирующем графике (рисунок 3.8) показан пример поиска минимума эксплуатационных затрат для двух испытанных ингибиторов. При расчетах учитывались следующие составляющие затрат на эксплуатацию мембранной установки, непосредственно зависящие от коэффициента концентрирования:

электроэнергия, реагенты (ингибитор, щелочь, моющие композиции), замена мембранных элементов. Затраты на реагенты также зависят от эффективности ингибитора. Как следует из рисунка 3.8, эффективность ингибитора оказывает существенное значение на величину годовых эксплуатационных затрат. Использованный подход можно применить для анализа других случаев опреснения морских и высокоминерализованных вод.

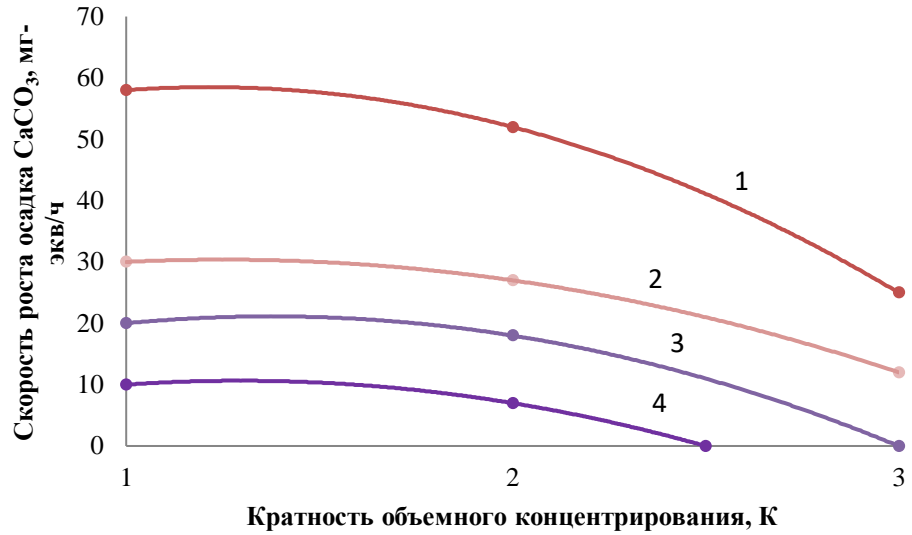


а)

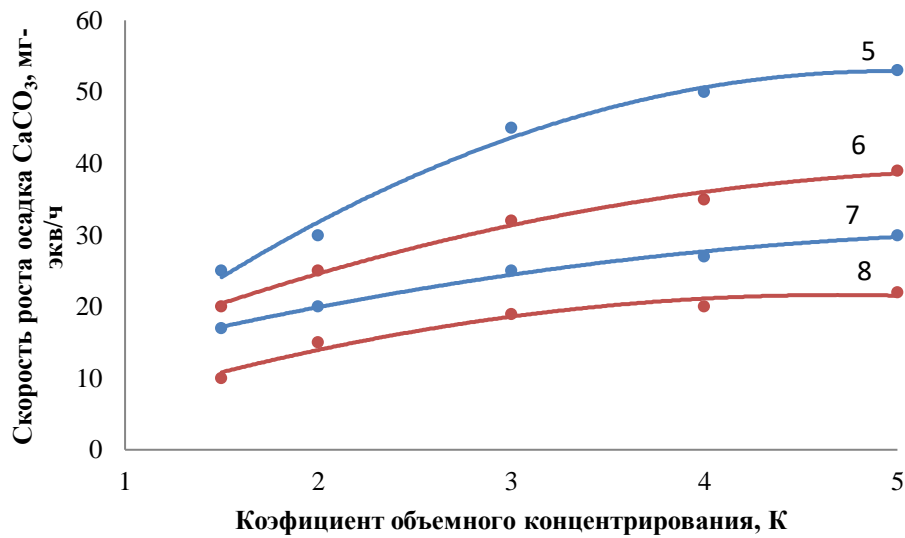


б)

Рисунок 3.6 – Зависимости значений удельного расхода электроэнергии от коэффициента концентрирования K для разных типов мембран: а) на первой ступени опреснения; б) на второй ступени опреснения.



а)



б)

Рисунок 3.7 – Скорости образования карбоната кальция на первой и на второй ступенях опреснения в зависимости от марки применяемого ингибитора и значения рН: а) первая ступень опреснения, мембраны ВЕ; б) вторая ступени опреснения, мембраны ВLN;

- 1 – морская вода с добавлением NaOH (рН = 8,9), без ингибитора;
- 2 – морская вода с добавлением NaOH (рН = 8,8), ингибитор Аминат-К;
- 3 – морская вода, без ингибитора; 4 – морская вода, ингибитор Аминат-К;
- 5 – фильтрат первой ступени с добавлением NaOH (рН = 8,9), ингибитор ПАСП;
- 6 – фильтрат первой ступени с добавлением NaOH (рН = 8,8), ингибитор Аминат™ К;
- 7 – фильтрат первой ступени (рН = 7,7), ингибитор ПАСП;
- 8 – фильтрат первой ступени (рН = 7,7), ингибитор Аминат™ К.

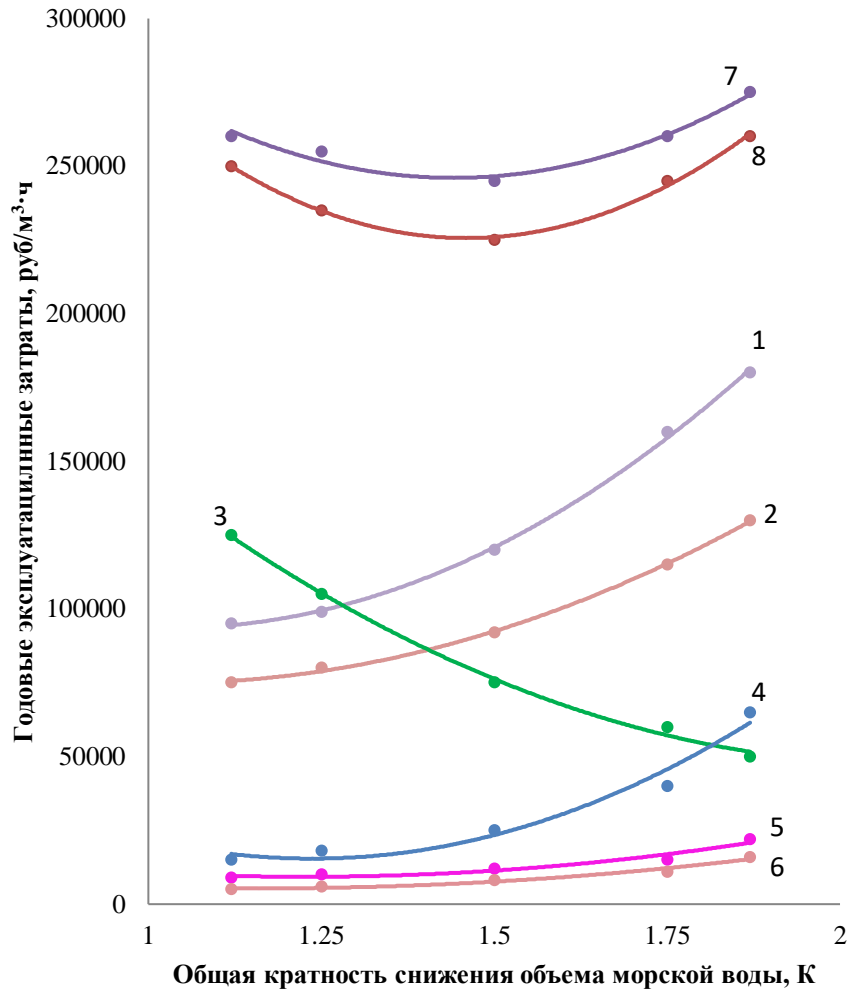


Рисунок 3.8 – Годовые эксплуатационные затраты при опреснении воды с использованием двухступенчатой схемы с мембранами NE-90 и BLN в зависимости от общего коэффициента концентрирования K и типа ингибитора:

- 1, 2 – затраты на ингибитор ПАСП и Аминат™ К соответственно; 3 – общие затраты на электроэнергию; 4 – затраты на замену мембран (1 раз в 5 лет); 5, 6 – затраты на проведение химических промывок при использовании ингибитора ПАСП и Аминат™ К соответственно; 7, 8 – общие эксплуатационные затраты при использовании ПАСП и Аминат™ К соответственно.

3.7. Выводы по 3 главе

1. 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. 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. Это вызывает необходимость применения увеличенных доз ингибитора (5 – 10 мг/л).

2. Подтверждено, что с эффективностью фосфонатных антискалантов связано количественное содержание МИДФ в их составе. Это открывает новый удобный инструмент по проверке поставляемых антискалантов и оценке их ингибирующей способности совместно с традиционными испытаниями в лабораторных условиях.

3. Показано, что применение нанофильтрационных мембран вместо обратноосмотических позволяет уменьшить интенсивность образования осадка карбоната кальция, а также существенно снизить дозу ингибитора. Тем самым, использование нанофильтрации потенциально приводит

4. Анализ затрат на эксплуатацию мембранных установок опреснения морских и высокоминерализованных вод показывает, что эффективность ингибитора солеотложений и тип используемых мембран (их селективность) оказывают существенное влияние на расход сервисных реагентов и электроэнергии, а в совокупности является мощным инструментом для поиска минимума суммарных годовых эксплуатационных затрат и оптимальных проектных решений при разработке опреснительных установок.

4. ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ

4.1. Проведение испытаний в полупроизводственных условиях

Механизм и закономерности ингибирования кристаллических осадков солей кальция, представленные в предыдущих главах, предполагают следующие направления совершенствования обратноосмотической технологии опреснения и обессоливания.

Первый – это подбор таких ингибиторов, которые наиболее эффективно будут блокировать зародышеобразование, и одновременно – последующий рост кристаллов солей кальция. Собственно, этой задаче были традиционно посвящены подбор и испытания антискалантов на протяжении последних 30 лет их применения в системах обратного осмоса. Отличие состояло в том, что критерием их эффективности являлась масса образующегося кристаллического осадка (либо в емкости в обрабатываемой водой для экспериментов в статических условиях, либо в мембранных аппаратах для экспериментов на мембранной установке).

Второе направление – это правильный выбор технологической схемы мембранной установки для конкретного случая опреснения/обессоливания воды, основанный на технико-экономическом сравнении. Оптимальная технология должна обеспечивать минимальные приведенные затраты, где ключевую роль будут играть затраты на мембраны, реагенты, электроэнергию и сброс/утилизацию концентрата.

Дозирование ингибиторов – это один из ключевых факторов, влияющих на технико-экономические показатели УОО, т.к. от ингибитора зависит осадкообразование на мембранах. Загрязнение осадками малорастворимых солей может приводить к существенному увеличению затрат на эксплуатацию УОО за счет сокращения интервала между химическими промывками, частой замене мембранных элементов, ухудшения качества и снижения потока пермеата из-за повышенного осмотического давления [7]. В то же время,

стоимость антискалантов, обладающих хорошими ингибирующими свойствами, значительна и выбор марки и дозировки антискаланта требует экономического обоснования.

В качестве примера и источника исходных данных для проведения экономических расчетов был выбран блок водоподготовки на предприятии АО «Щекиноазот», источником для которого служит река Упа. Схема водоподготовки включает следующие стадии: подогрев воды до 25 – 30 °С, предварительное обеззараживание гипохлоритом натрия, коагуляция, фильтрация на контактных фильтрах с загрузкой гидроантрацитом, фильтрация на сетчатых фильтрах с размером ячеек 300 мкм, ультрафильтрация (модули марки DIZZER 5000PLUS), обратный осмос (мембранные элементы марки Lewabrane RO B370 HF). Очищенная вода подается для восполнения потерь воды, используемой для нужд паровых котлов Е-50-3,9-440ГМ с естественной циркуляцией в испарительном контуре.

УОО состоит из 5 блоков, включающих по 108 мембранных элементов каждый. Производительность одного блока составляет 100 м³/ч. Рабочее давление после химической промывки – 0,97-0,99 МПа. Мощность двигателя насоса высокого давления – 90 кВт. В качестве антискаланта используется реагент Jurbysoft M422. Усредненный состав воды, поступающий на УОО приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Состав воды после установок ультрафильтрации

Показатели	Са, мг-экв/л	Ж _о , мг-экв/л	Щ _о , мг-экв/л	рН	РО ₄ , мг/л	УЭП, мкСм/см
Значения	6 – 9	8 – 12	3 – 5	7 – 8	0,5 – 0,8	700 – 1100

Технико-экономическая оценка проводилась для следующих вариантов:

1) сравнение ингибиторов двух разных марок с дозированием в концентрации, обеспечивающий минимальный темп осадкообразования, для случая обессоливания воды на установке обратного осмоса;

2) сравнение технологических схем очистки подземной воды на основе обратного осмоса и нанофильтрации (с дозированием ингибитора).

В качестве отправной точки при экономических расчетах для оценки падения производительности мембран обратного осмоса были взяты данные по эксплуатации УОО на предприятии АО «Щекиноазот». В 2019 году здесь проводились производственные испытания по коррекции дозы ингибитора Jurbysoft M422 и тестированию новой марки ингибитора. На основании собранных данных были построены зависимости производительности и рабочего давления обратноосмотической установки от времени (рисунок 4.1).

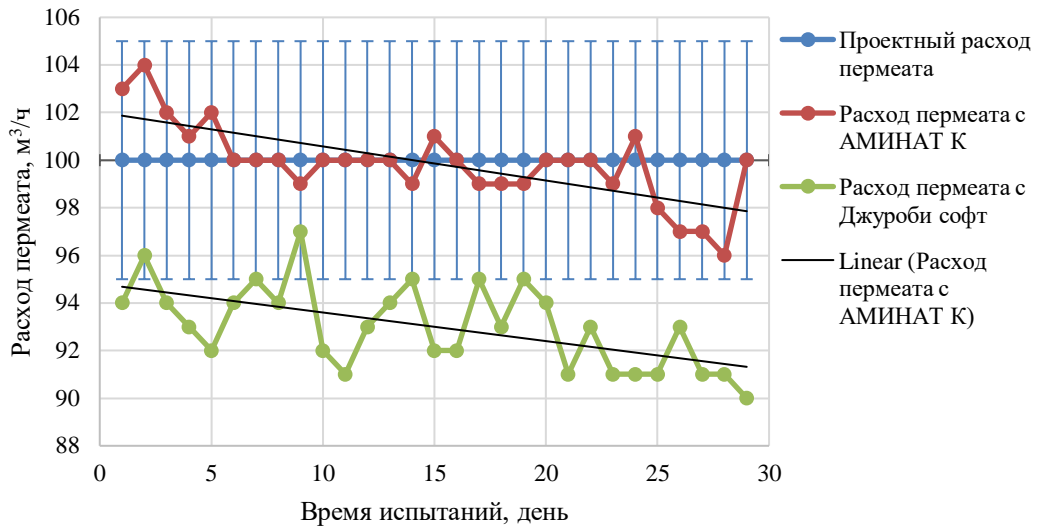
На приведенных графиках видно, при эксплуатации УОО происходит снижение производительности, которое частично пытаются компенсировать увеличением рабочего давления. Снижение производительности и необходимость подъема рабочего давления вызваны образованием осадков малорастворимых солей на поверхности мембран [114, 115]. При этом ингибитор АминатTM К при практически неизменном давлении обеспечил большую производительность установки.

Для восстановления производительности мембранных элементов применяют химические промывки с помощью различных кислотных или щелочных реагентов [116]. Вывод на промывку УОО осуществляется обычно по следующим критериям [117-119]:

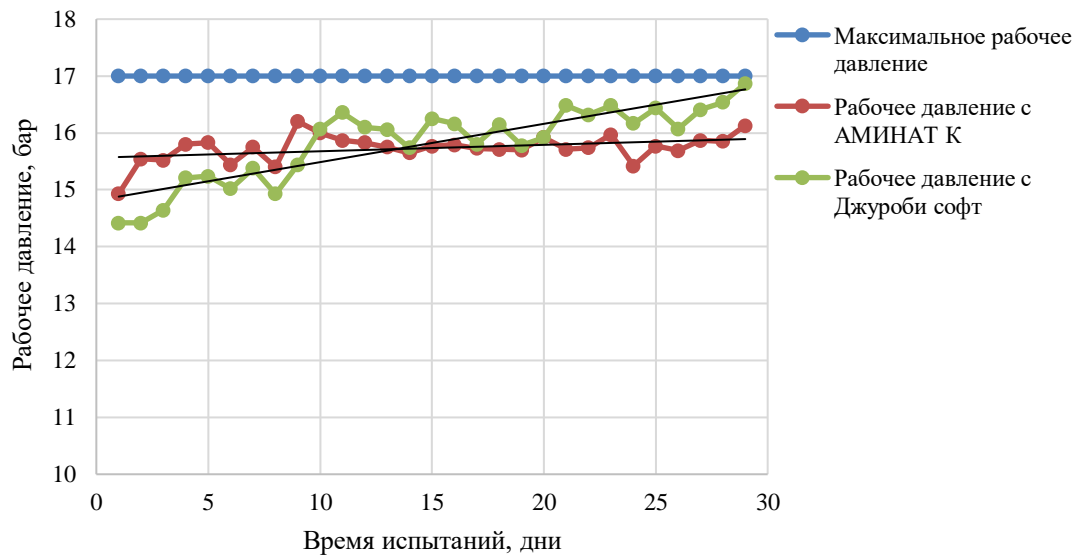
- снижение потока пермеата на 10 – 15%.
- увеличение концентрации солей в пермеате на 10 – 15%.
- увеличение перепада давления на мембранном элементе на 15 – 20%.

На предприятии АО «Щекиноазот» химические промывки УОО проводят по повышению рабочего давления до 17 бар (1,7 МПа), а также по снижению производительности ниже 90 м³/ч. На основе представленных данных, а также учитывая опыт эксплуатации обратноосмотических установок на АО «Щекиноазот», количество проводимых химических промывок составляет 1 раз в 1 – 1,5 месяца (8 раз в год) при использовании Jurbysoft M422 и 1 раз в 3

месяца (4 раза в год) при использовании Аминат™ К (прогноз по программе [103]).



а)



б)

Рисунок 4.1 – Графики изменения производительности (а) и рабочего давления (б) обратноосмотической установки на АО «Щекиноазот» при использовании различных ингибиторов.

Химические промывки на АО «Щекиноазот» производятся в две стадии: щелочная промывка и кислотная. Каждая химическая промывка проводится в три этапа – циркуляция, замачивание, циркуляция. Контроль отмывки ведется по изменению рН моющего раствора. Чаще всего для каждого этапа необходимо готовить новый моющий раствор.

Дозы коммерческих реагентов, используемых для приготовления рабочих растворов, примерно одинаковые:

40 мл на 1 л воды при кислотной промывке;

50 мл на 1 л воды при щелочной промывке.

На предприятии АО «Щекиноазот» для приготовления промывочного раствора используется емкость объемом 5 м³. Исходя из этих данных вычисляется масса реагентов, используемых для химической промывки. Каждая промывка включает 3 цикла щелочной и 3 цикла кислотной промывки.

В таблице 4.2 приведено сравнение эксплуатационных затрат по сравнению двух ингибиторов: базовый вариант с ингибитором Jurbysoft M422 (доза 6 мг/л) и альтернативного варианта с использованием ингибитора с более высокой эффективностью и большей стоимостью, но с меньшими дозами (4 и 2 мг/л), например, АМИНАТ™ К.

Все расчеты ведутся исходя из среднегодовой производительности УОО равной 100 м³/ч, выхода фильтрата 77% и расхода исходной воды 130 м³/ч. Продолжительность работы установки принята в день – 19 часов, в год – 7000 часов.

При расчетах стоимость потребляемой электроэнергии насосами высокого давления $U_{\text{Э}}$, руб., определялась по формуле:

$$U_{\text{Э}} = S_{\text{Э}} \cdot \mathcal{E}_{\text{И.В.}}, \quad (4.1)$$

где $S_{\text{Э}}$ – плановая или фактическая себестоимость электроэнергии на предприятии, руб./(кВт·ч), в расчетах принята $S_{\text{Э}} = 5$ руб./(кВт·ч);

$\mathcal{E}_{\text{И.В.}}$ – годовой расход электроэнергии на подачу исходной воды, кВт·ч, рассчитывается по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{И.В.}} = \frac{N}{Q_{\text{исх}}} \cdot T, \quad (4.2)$$

N – фактическая мощность электродвигателей насосов высокого давления, кВт; $Q_{\text{исх}}$ – расход исходной воды, подаваемый насосом высокого давления на УОО, м³/ч; T – время работы УОО, ч.

Таблица 4.2

Экономическое сравнение применения различных ингибиторов

Эксплуатационные характеристики, статья расходов	ингибитор Jurbysoft M422, 6 мг/л	ингибитор АМИНАТ™ К, 4 / 2 мг/л
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Расход исходной воды, подаваемой на УОО: – м ³ /ч – м ³ /год	130 910 000	
Расход пермеата, расчет. / факт., – м ³ /ч – м ³ /год	100 700 000 / 520 000	100 700 000 / 630 000
Расход концентрата, м ³ /ч	30	
Рабочее давление, бар	14 – 16,5	14 – 15
Годовое потребление электроэнергии, кВт·ч	112 000	105 000
Годовые затраты на электроэнергию, руб.	560 000	525 000
Годовой расход ингибитора, кг	5460	3640 / 1820
Стоимость ингибитора, руб./кг	160	200
Годовые затраты на ингибитор, руб./год	873 600	728 000 / 364 000
Количество химических промывок, шт. в год	8	4 / 6
Расход реагента на одну химическую промывку, л: - щелочной раствор - кислотный раствор	750 600	
Годовой расход реагента, л: - щелочной раствор - кислотный раствор	6000 4800	3000 / 4500 2400 / 3600
Стоимость, руб./л: - щелочной раствор - кислотный раствор	100 120	
Годовые затраты, руб./год: - щелочной раствор	600 000	300 000 / 450 000

- кислотный раствор	576 000	288 000 / 432 000
Количество мембранных элементов в УОО, шт.	108	

Таблица 4.2 (окончание)

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Модель ОО мембранных элементов	Lewabrane RO B370 HF	
Стоимость одного мембранного элемента, руб.	35 000	
Годовые затраты на замену мембран, руб./год	630 000	630 000
Итого годовые эксплуатационные затраты, руб.	3 311 600	2 471 000 / 2 401 000
Себестоимость очистки, руб./м ³	3 311 600 / 520 000 = 6,37	2 471 000 / 630 000 = 3,92 2 401 000 / 630 000 = 3,81

Таблица 4.3

Критерии выбора ингибитора

Показатель	При использовании АМИНАТ™ К	При использовании Jurbysoft M422
Доза ингибитора, мг/л	4	6
Стоимость ингибитора, руб./кг	200	160
Эффективность ингибирования солевых отложений, %	98...99	71
Относительное снижение удельной производительности мембранного элемента, %:	0,7	7,4

Расчеты, приведенные в таблице 4.2, демонстрируют снижение эксплуатационных расходов на 1,2 млн. руб. в год (или на 25...36 %) при использовании Аминат™ К, несмотря на тот факт, что ингибитор Jurbysoft M422 дешевле, чем Аминат™ К на 20%.

Полученные данные позволяют вычислить обобщенные критерии (таблица 4.3), необходимые для оценки влияния выбора ингибитора на величину эксплуатационных затрат. Приведенный расчет подтверждает, что

выбор ингибитора оказывает большое влияние на эксплуатационные затраты на реагенты [86, 87, 104].

4.2. Технико-экономическое сравнение схем очистки подземных вод на основе ОО и НФ

Технико-экономическое сравнение нанофильтрации и обратного осмоса проводилось на примере станции очистки подземных вод водозабора г. Видное. В таблицах 4.4 и 4.5 приведены составы воды из скважин и качество пермеата, рассчитанное для ОО и НФ мембран по компьютерной программе Waterlab: прогноз качества воды, полученной с применением обратноосмотических и нанофильтрационных мембран [120, 121].

Как отмечалось выше (см. раздел 3.4, рисунок 3.4), скорости образования кристаллических осадков в нанофильтрационных мембранах ниже за счет менее выраженного эффекта концентрационной поляризации по сравнению с мембранами обратного осмоса. Это дает возможность увеличить выход фильтрата и сократить затраты на моющие реагенты и ингибитор. Как правило, при использовании нанофильтрации необходимо обрабатывать большую долю потока исходной воды или даже весь поток, что приводит и к увеличению расхода концентрата мембранной установки. С целью радикально уменьшить сброс концентрата была разработана технологическая схема (рисунок 4.2), где концентрат после нанофильтрационного блока поступает на дополнительный мембранный блок, оснащенный нанофильтрационными мембранами с низкой селективностью [86, 87]. Низкая селективность мембран способствует замедлению процессов осадкообразования в блоке обработки концентрата, а состав получаемого фильтрата оказывается сопоставим с качеством исходной подземной воды, так что он может подмешиваться в воду, поступающую на основной мембранный блок (рисунок 4.2).

Сравнение ставшего уже «классическим» для водоканалов подхода с использованием обратного осмоса для очистки подземных вод и нового подхода, основанного на использовании нанофильтрации с блоком уменьшения расхода концентрата, выполнено для двух различных составов

воды из скважин на водозаборе в г. Видное: воды с повышенной жесткостью, концентрацией железа и фтора (таблица 4.3) и воды с повышенным содержанием железа и лития (таблица 4.4). Рассмотрены несколько вариантов смешения потоков исходной и очищенной на ОО или НФ воды, в соотношениях, зависящих от возможности достижения в смеси нормативных показателей качества питьевой воды. Соотношения и расчетные составы фильтратов и воды после смешения приведены в таблицах 4.3 и 4.4. Для случая удаления лития на НФ необходимо обрабатывать весь поток исходной воды.

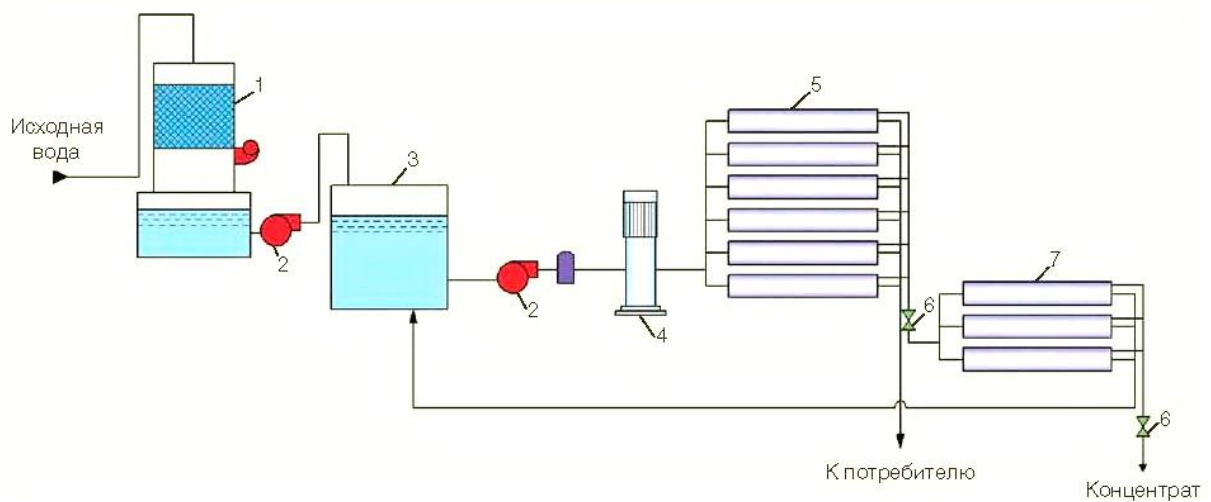


Рисунок 4.2 – Технологическая схема очистки подземных вод с применением метода нанофильтрации с блоком для сокращения расхода концентрата:
 1 – аэратор; 2 – насос; 3 – механический фильтр; 4 – рабочий насос высокого давления; 5 – установка нанофильтрации; 6 – регулирующий вентиль;
 7 – мембранный блок сокращения расхода концентрата.

Расчетные расходы воды и эксплуатационные затраты для всех рассматриваемых случаев для производительности $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ по чистой воде приведены в таблицах 4.6 и 4.7. В общие годовые эксплуатационные затраты были включены только те показатели, на которые будет влиять изменение технологической схемы, а именно: стоимость электроэнергии, реагентов,

расходы на сброс воды в канализацию и приведенные затраты на замену мембран (1 раз в 5 лет).

При расчетах учитывалось следующее: общий расход состоит из расхода, подаваемого на мембранную установку, и части обезжелезенной воды, которая затем смешивается с пермеатом. Расход воды, подаваемый на мембранную установку, складывается из расхода пермеата и концентрата. Соответственно, увеличение доли пермеата увеличивает общий расход воды и расход концентрата, а также расход электроэнергии и ингибитора. Увеличение выхода фильтрата, в свою очередь, уменьшает эти расходы, но влечет увеличение расхода моющих реагентов за счет более интенсивного осадкообразования. В таблицах 4.6 и 4.7 сравнивались два варианта для установки ОО – первый, с выходом фильтрата 66% и меньшей долей подмеса пермеата к исходной воде, и второй, более экономичный вариант – с выходом фильтрата 75% и большей долей подмеса.

Таблица 4.4

Состав воды из скважины г. Видное и качество пермеата

Показатели	Исходная вода	Пермеат ОО	После смешения пермеат ОО : исходная вода		Пермеат НФ	После смешения пермеат НФ : исходная вода		Норматив СанПиН 1.2.3685-21
			1 : 1	1 : 2		1 : 1	2 : 1	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
Ж _{общ.} , МГ-ЭКВ/Л	10,5	0,5	5,5	7,0	3,5	7,0	5,9	1,5 – 7,0
Ca ²⁺ , МГ-ЭКВ/Л	7,0	0,35	3,6	4,7	2,3	4,7	3,9	–
Mg ²⁺ , МГ-ЭКВ/Л	3,5	0,15	1,9	2,3	1,2	2,3	2,0	–
Na ⁺ +K ⁺ , МГ-ЭКВ/Л	2,5	0,2	1,35	2,0	0,8	1,65	1,4	–
Cl ⁻ , МГ-ЭКВ/Л	2,5	0,3	1,1	2,1	0,8	1,65	1,4	350 МГ/Л
SO ₄ ²⁻ , МГ-ЭКВ/Л	3,0	0,05	1,52	2,45	0,3	1,65	1,2	500 МГ/Л
HCO ₃ ⁻ , МГ-ЭКВ/Л	7,5	0,35	3,92	5,7	2,5	5,0	4,2	–
Fe ²⁺ , МГ/Л	1,4 / 0,1*	0,01	0,05	0,01	0	0,05	0,03	0,3
F ⁻ , МГ/Л	1,6	0,1	0,85	1,24	0,6	1,1	0,93	1,5

Общее солесодержание, мг/л	740	53	399	520	280	510	430	1000
----------------------------------	-----	----	-----	-----	-----	-----	-----	------

* вода после обезжелезивания

Таблица 4.5

Состав воды из скважины, содержащей литий (г. Видное),
и качество пермеата

Показатели	Исходная вода	Пермеат ОО	После смешения пермеат ОО : исходная вода		Пермеат НФ	Норматив СанПиН 1.2.3685-21
			1 : 1	2 : 1		
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Ж _{общ.} , мг-экв/л	7,0	0,5	3,68	2,53	2,4	1,5 – 7,0
Ca ²⁺ , мг-экв/л	4,8	–	–	–	–	–
Mg ²⁺ , мг-экв/л	2,20	–	–	–	–	–
Na ⁺ +K ⁺ , мг-экв/л	0,62	0,1	1,36	0,27	0,2	–
Cl ⁻ , мг-экв/л	0,2	0,03	1,12	0,85	0,1	350 мг/л
SO ₄ ²⁻ , мг-экв/л	0,6	0,01	0,3	0,21	0,07	500 мг/л
HCO ₃ ⁻ , мг-экв/л	7,1	0,33	3,68	2,6	2,4	–
Fe ²⁺ , мг/л	0,48 / 0,1*	0,01	0,05	0,08	0	0,3
NH ₄ ⁺ , мг/л	0,03	–	0,01	0,01	0,01	0,50
Li, мг/л	0,051	0,006	0,03	0,02	0,023	0,03
Общее солесодержание, мг/л	637	32	330	343	220	–

* вода после обезжелезивания

Расчеты проводились для нанофильтрационных мембран, которые при работе по описанной выше схеме (рисунок 4.2) для рассматриваемых артезианских вод обеспечивают среднее снижение растворенных примесей примерно на 65 – 70 % (таблицы 4.4, 4.5) и расход концентрата 7 – 9 % от расхода воды, подаваемой на мембранную установку. Уменьшение рабочего давления мембранной установки с 1,6 МПа для обратноосмотических мембран

до 1,0 МПа для нанофильтрационных мембран дает существенное снижение затрат электроэнергии. Для нанофильтрационных мембран с низкой селективностью доза ингибитора назначена 1 мг/л, а интервалы между химическими промывками увеличены в 3 раза по сравнению с обратным осмосом.

Вследствие более высоких концентраций в пермеате нормируемых показателей качества воды, от НФ установки требуется бóльшая производительность, чем от установки ОО: в различных случаях через нее проходит от 67 % до 100 % обрабатываемой воды. Поэтому применение схемы с НФ мембранами требует увеличения затрат на замену мембран из-за большего их количества в мембранной установке, но эти затраты компенсируются уменьшением потребления реагентов и электроэнергии (таблицы 4.6, 4.7).

Таблица 4.6

Определение эксплуатационных затрат установки очистки воды (удаления жесткости и фтора) из скважины г. Видное (табл. 4.5), производительность 100

м³/ч

Показатели	Обратный осмос		Нанофильтрация	
	Смешение: (П : ИВ) 1 : 1	Смешение: (П : ИВ) 1 : 2	Смешение: (П : ИВ) 1 : 1	Смешение: (П : ИВ) 2 : 1
	$Q_{\phi} / Q_{и} = 0,67$ (К = 3)	$Q_{\phi} / Q_{и} = 0,75$ (К = 4)	$Q_{\phi} / Q_{и} = 0,9$ (К = 12)	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Расход, м ³ /ч:				
- общий	125	110	105	106
- пермеата	50	33	50	67
- подаваемый на мембранную установку	75	44	55	73
- концентрата	25	11	5	6

Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/м ³	1,0	1,0	0,7	0,7
Годовые затраты на электроэнергию, руб.	2 600 000	1 540 000	1 350 000	1 560 000
Количество мембранных модулей типа 8040	50	36	80	90
Приведенные годовые затраты на замену мембран, 1 раз в 5 лет, руб.	350 000	252 000	560 000	630 000

Таблица 4.6 (окончание)

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Доза ингибитора Аминат-К, мг/л	5	5	1	1
Годовое потребление ингибитора, кг	2 630	1 540	385	462
Годовые затраты на ингибитор, руб.	524 000	308 000	77 000	92 400
Кол-во химических промывок в год, шт. / Расход на одну промывку (лимонная кислота), кг	12 / 50	12 / 36	4 / 80	4 / 90
Годовой расход химические промывки, кг / Годовые затраты, руб.	600 / 120 000	432 / 86 400	320 / 64 000	360 / 72 000
Расходы на сброс в канализацию (10 руб./м ³), руб.	1 750 000	735 000	350 000	482 000
Итого годовые эксплуатационные затраты, руб.	5 344 000	2 921 400	2 401 000	2 836 400

* П – пермеат, ИВ – исходная вода

Таблица 4.7

Определение эксплуатационных затрат установки очистки воды (удаления жесткости и лития) из скважины г. Видное (табл. 4.5), производительность 100 м³/ч

Показатели	Обратный осмос		Наночильтрация
	Смешение: (П : ИВ) 1 : 1	Смешение: (П : ИВ) 2 : 1	Без смешения. Весь пермеат поступает к потребителю
	$Q_{\phi} / Q_{и} = 0,66 / 0,75$ (К = 3 / 4)	$Q_{\phi} / Q_{и} = 0,66 / 0,75$ (К = 3 / 4)	$Q_{\phi} / Q_{и} = 0,92$ (К = 13,5)
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Расход, м ³ /ч:			
- общий	125 / 116	133 / 122	108
- пермеата	50 / 50	66 / 66	100

Таблица 4.7 (окончание)

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
- подаваемый на мембранную установку	75 / 66	99 / 88	108
- концентрата	25 / 16	33 / 22	8
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/м ³	1,0	1,0	0,5
Годовые затраты на электроэнергию, руб.	2 600 000 / 2 310 000	3 500 000 / 3 150 000	2 120 000
Количество мембранных модулей типа 8040	50	66	120
Приведенные годовые затраты на замену мембран, руб.	350 000	462 000	840 000
Доза ингибитора Аминат-К, мл/м ³	5	5	1
Годовой расход ингибитора, кг	2 620	3 465	385
Годовые затраты на ингибитор, руб.	524 000	693 000	77 000
Кол-во химических промывок в год, шт. / Расход на одну	12 / 50	12 / 66	4 / 120

промывку (лимонная кислота), кг			
Годовой расход химические промывки, кг / Годовые затраты, руб.	600 / 120 000	792 / 158 400	480 / 96 000
Годовые затраты на сброс концентрата (10 руб./м ³), руб.	1 750 000 / 1 120 000	2 205 000 / 1 470 000	560 000
Итого годовые эксплуатационные затраты, руб.	5 344 000 / 4 424 000	7 018 400 / 5 933 400	3 693 000

Учет затрат на прием концентрата в городскую канализацию подчеркивает преимущество предлагаемой схемы с нанофильтрационными мембранами и сокращением объема концентрата. Несмотря на увеличение количества мембранных элементов и расходов на их замену, эти затраты оказываются меньше расходов на сброс концентрата (см. таблицу 4.6). Это показывает общее заблуждение многих разработчиков, применяющих метод обратного осмоса на объектах водоканалов.

В итоге, сокращение эксплуатационных затрат для рассматриваемого случая при переходе на нанофильтрационные мембраны составит 18 и 17...38% для случаев очистки воды, содержащей повышенную жесткость и фтор, и воды с повышенной концентрацией лития соответственно.

4.3. Выводы по 4 главе

1. Расчеты, проведенные на базе данных, полученных при эксплуатации системы водоподготовки АО «Щекиноазот», подтвердили, что марка и доза применяемого ингибитора оказывает существенное влияние на интенсивность образования осадков малорастворимых солей в обратноосмотических аппаратах и на эксплуатационные показатели мембранной установки.

2. Показано, что использование более эффективного 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.

3. Показано, что применение наночистоты 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 наночистотные 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 микрочастицы 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 литературы

1. Matin A., Rahman F., Shafi H.Z., Zubair S.M. Scaling of reverse osmosis membranes used in water desalination: Phenomena, impact, and control; future directions // *Desalination*. 2019. V. 455. Pp. 135-157.
2. Anis S.F., Hashaikh R., Hilal N. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review // *Desalination*. 2019. V. 452. Pp. 159-195.
3. Badruzzaman M., Voutchkov N., Weinrich L., Jacangelo J.G. Selection of pretreatment technologies for seawater reverse osmosis plants: A review // *Desalination*. 2019. V. 449. Pp. 78-91.
4. Zhang P., Hu J., Li W., Qi H. Research progress of brackish water desalination by reverse osmosis // *Water Resources Protection*. 2013. V. 5. Pp. 304-309.
5. Jones E., Qadir M., van Vliet M.T.H., Smakhtin V., Kang S. The state of desalination and brine production: A global outlook // *Science of The Total Environment*. 2019. V. 657. Pp. 1343-1356.
6. M'Nif A., Bouguecha S., Hamrouni B., Dhahbi M. Coupling of membrane processes for brackish water desalination // *Desalination*. 2007. V. 203. Pp. 331-336.
7. Jamaly S., Darwish N.N., Ahmed I., Hasan S.W. A short review on reverse osmosis pretreatment technologies // *Desalination*. 2014. V. 354. Pp. 30-38.
8. Chaussemier M., Pourmohtasham E., Gelus D., Pecoul N., Perrot H., Hubert L., Ledion J., Cheap-Charpentier H., Horner O. State of the art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article. // *Desalination*. 2015. V. 356. Pp. 47-55.
9. Goh P.S., Lau W.J., Othman M.H.D., Ismail A.F. Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies // *Desalination*. 2018. V. 425. Pp. 130-155.
10. Jacquemet V., Gaval G., Rosenberger S., Lesjean B., Schrotter J.-C. Towards a better characterisation and understanding of membrane fouling in water treatment // *Desalination*. 2005. V. 178. Is. 1-3. Pp. 13-20.

11. Asraf-Snir M., Gilron J., Oren Y. Scaling of cation exchange membranes by gypsum during Donnan exchange and electrodialysis // *Journal of Membrane Science*. 2018. V. 567. Pp. 28-38.
12. She Q., Wang R., Fane A.G., Tang C.Y. Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: a review // *Journal of Membrane Science*. 2016. V. 499. Pp. 201-233.
13. Jawor A., Hoek E.M.V. Effects of feed water temperature on inorganic fouling of brackish water RO membranes // *Desalination*. 2009. V. 235. Pp. 44-57.
14. Tran T., Bolto B., Gray S., Hoang M., Ostarcevic E. An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant // *Water Resources*. 2007. V. 41. Pp. 3915-3923.
15. van de Lisdonk C.A.C., van Paassen J.A.M., Schippers J.C. Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems // *Desalination*. 2000. V. 132. Pp. 101-108.
16. Prihasto N., Liu Q.-F., Kim S.-H. Pre-treatment strategies for seawater desalination by reverse osmosis system // *Desalination*. 2009. V. 249. Pp. 308-316.
17. Drak A., Glucina K., Busch M., Hasson D., Laine J.M., Semiat R. Laboratory technique for predicting scaling propensity of RO feed waters // *Desalination*. 2000. V. 132. Pp. 233-242.
18. Li H., Hsieh M.-K., Chien S.-H., Monnell J.D., Dzombak D.A., Vidic R.D. Control of mineral scale deposition in cooling systems using secondary-treated municipal wastewater // *Water Resources*. 2011. V. 45. Pp. 748-760.
19. Eriksson R., Merta J., Rosenholm J.B. The calcite/water interface: I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular weight polyelectrolyte // *J. Colloid Interface Science*. 2007. V. 313. Pp. 184-193.
20. Pervov A.G. Scale formation prognosis and cleaning procedure schedules in reverse osmosis systems operation // *Desalination*. 1991. V. 83. Pp. 77-118.
21. Radu A.I. Modeling Fouling in Spiral Wound Membrane Systems / Dissertation, Delft University of Technology, Delft, NL, 2014.

22. Reitz R.L. Development of a broad-spectrum antiscalant for reverse osmosis systems // Proceedings of the Water Supply Improvement Association. 1984. Pp. 1-26.
23. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
24. Antony A., Low J.H., Gray S., Childress A.E., Clech P.L., Leslie G. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: a review // J. Membrane Science. 2011. V. 383. Pp. 1-16.
25. Lee S., Lee C.H. Scale formation in NF/RO: mechanism and control // Water Science Technology. 2005. V. 51. Pp. 267-275.
26. Rahman F., Amjad Z. Scale formation and control in thermal desalination systems / In book: The Science and Technology of Water Treatment. 2010.
27. Lee S., Lee C. Effect of operating conditions on CaSO₄ scale formation mechanism in nanofiltration for water softening // Water Resources. 2000. V. 34. Pp. 3854-3866.
28. Первов А.Г. Разработка мембранных аппаратов с «открытым каналом» с целью ликвидации осадкообразования и сокращения расходов на предочистку при использовании мембранных технологий в водоподготовке // Энергосбережение и водоподготовка. 2009. № 6 (62). С. 5-9.
29. Карелин Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом. – М.: Стройиздат, 1998, 208 с.
30. Uchymiak M., Lyster E., Glater J., Cohen Y. Kinetics of gypsum crystal growth on a reverse osmosis membrane // Journal of Membrane Science. 2008. V. 314. Pp. 163-172.
31. Her N., Amy G., Jarusutthirak C. Seasonal variations of nanofiltration (NF) foulants: identification and control // Desalination. 2000. V. 132. Pp. 143-160.
32. Ясминов А.А. Орлов А.К., Карелин Ф.И., Рапопорт Я.Д. Обработка воды обратным осмосом и ультрафильтрацией. – М.: Стройиздат, 1978, 121 с.
33. Song L., Elimelech M. Theory of concentration polarization in cross-flow filtration // J. Chemical Society. 1995. V. 91. Pp. 3389-3398.

34. Porter M.C. Concentration polarization with membrane ultrafiltration // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1972. V. 11. Pp. 234-248.
35. Kim S., Hoek E.M.V. Modeling concentration polarization in reverse osmosis processes // *Desalination*. 2005. V. 186. Pp. 111-128.
36. Eroini V., Neville A., Kapur N., Euvrard M. New insight into the relation between bulk precipitation and surface deposition of calcium carbonate mineral scale // *Desalination and Water Treatment*. 2013. V. 51. Pp. 882-891.
37. *Reverse Osmosis: Design, Processes, and Applications for Engineers* Jane Kucera. – Wilfetal. 2007.
38. Füredi-Milhofer, H., Sarig, S. Interactions between polyelectrolytes and sparingly soluble salts // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1996. V. 32. Pp. 45-74.
39. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004, 326 с.
40. Lixiu Liu, Aijiang He. Research progress of scale inhibition mechanism. // *Advanced Materials Research*. 2014. Vols. 955-959, Pp. 2411-2414.
41. Wilf M., Ricklis J. RO desalting of brackish water oversaturated with CaSO_4 // *Desalination*. 1983. V. 47. Pp. 209-219.
42. Harris A., Marshall A. The evaluation of scale control additives // *Proceedings of Symposium on Progress in the Prevention of Fouling in Industrial Plant*. Nottingham, U.K. 1981. Pp 174-199.
43. Antony A., Low J.H., Gray S., Childress A.E., Le-Clech P., Leslie G. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review // *Journal of Membrane Science*. 2011. V. 383. Pp. 1-16.
44. Borden J., Gilron J., Hasson D. Analysis of RO flux decline due to membrane surface blockage // *Desalination*. 1987. V. 66. Pp. 257-269.
45. Okazaki M., Kimura S. Effect of scale inhibitors in reverse osmosis process // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1984. V. 17. № 2. Pp. 216-218.

46. Pramanik B.K., Gao Y., Fan L., Roddick F.A., Liu Z. Antiscaling effect of polyaspartic acid and its derivative for RO membranes used for saline wastewater and brackish water desalination // *Desalination*. 2017. V. 404. Pp. 224-229.
47. Первов А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. – М.: Изд-во АСВ, 2009. – 232 с.
48. Weijnen M.P.C., Van Rosmalen G.M. The influence of various polyelectrolytes on the precipitation of gypsum // *Desalination*. 1985. V. 54. Pp. 239-261.
49. Cristoffersen M.R., Christoffersen J., Weijnen M.P.C., Van Rosmalen G.M. Crystal growth of calcium sulphate dihydrate at low supersaturation // *Journal of Crystal Growth*. 1982. V. 58 (3). Pp. 585-595.
50. Tadros M.E., Mayes I. Linear growth rates of calcium sulfate dihydrate crystals in the presence of additives // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1979. V. 72, Is. 2. Pp. 245-254.
51. Solomon D.H., Rolfe P.F. Polymers that inhibit the deposition of calcium sulphate // *Desalination*. 1966. V.1. Is. 3. Pp. 260-266.
52. Reddy M.M., Nancollas G.H. Calcite crystal growth inhibition by phosphonates // *Desalination*. 1973. V. 12. Is. 1. Pp. 61-73.
53. Nancollas G.H. The growth of crystal in solution // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1979. V. 10. Pp. 215-252.
54. Yeatts L.B., Lantz P.M., Marshall W.L. Calcium sulfate solubility in brackish water concentrates and applications to reverse osmosis processes; polyphosphate additives // *Desalination*. 1974. V. 15. Is. 2. Pp. 177-192.
55. Logan D.P., Kimura S. Control of gypsum scale on reverse osmosis membranes // *Desalination*. 1985. V. 54. Pp. 321-331.
56. Marshall W.L., Slusher R. Thermodynamics of calcium sulphate dihydrate in aqueous sodium chloride solutions, 0-110 °C // *The Journal of Physical Chemistry*. 1966. V. 70. Pp. 4015-4027.

57. Smith A.L., Logan D.P., Nehus N.E., Delitsky M.L. Elimination of mineral acid dosing to control water formed scale in brackish water RO systems // *Desalination*. 1985. V. 54. Pp. 277-289.
58. Weijnen M.P.C. and Van Rosmalen G.M. A quantification of the effectiveness of an inhibitor on the growth process of a scalant // *Desalination*. 1983. V. 47. Pp. 81-92.
59. Li H-Y., Ma W., Wang L., Liu R., Wei L-S., Wang Q. Inhibition of calcium and magnesium-containing scale by a new antiscalant polymer in laboratory tests and a field trail // *Desalination*. 2003. V. 153. Pp. 149-153.
60. Amjad Z. Application of aniscalants to control calcium sulfate scaling in reverse osmosis system // *Desalination*. 1985. V. 54. Pp. 263-276.
61. NACE Standard Test Method. Laboratory screening tests to determine the ability of scale inhibitors to prevent the precipitation of calcium sulfate and calcium carbonate from solution (for oil and gas production systems) TM0374-2007. www.nace.org/standards/ProductNumber:21208-SG, ISBN: 1-57590-124-2
62. Френкель В.С., Первов А.Г., Андрианов А.П., Головесов В.А. Изучение влияния дозирования антискаланта на процесс осадкообразования в установках обратного осмоса и адсорбции на поверхности мембран // *Вестник МГСУ*. 2019. № 6 (14). С. 722-734.
63. 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.
64. Pervov A.G. A simplified RO process design based on understanding of fouling mechanisms // *Desalination*. 1999. V. 126. Pp. 227-247.
65. Pervov A., Andrianov A., Danilycheva M. Preliminary evaluation of new green antiscalants for reverse osmosis water desalination // *Water Science and Technology: Water Supply*. 2017. V. 18(1). Pp. 167-174.

66. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Книга 1. М.: Химия, 1995. 400 с.

67. Громов С.Л., Ковалев М.П., Сидоров А.В., Лысенко С.Е., Самодуров А.Н., Пантелеев А.А. Использование ультрафильтрации для предподготовки питательной воды обратноосмотических установок // Водочистка. 2009. № 11. С. 24-30.

68. Bonnelye V., Guey L., Del Castillo J. UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit // Desalination. 2008. V. 222. Pp. 59-65.

69. Gromov S.L. Deposit formation in spiral-wound reverse-osmosis and nanofiltration elements and ways of preventing it // Thermal Engineering. 2014. V. 61(6). Pp. 433-441.

70. Очков В.Ф. Вода и магнит // Водочистка, Водоподготовка, Водоснабжение. 2011. № 10. С. 36-48.

71. Маланова Н.В., Косинцев В.И. Кристаллизация карбоната кальция при микропузырьковой обработке воды // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. 2015. №7-1. С. 52-54.

72. Wan C., Wang L.-T., Sha J.-Y., Ge H.-H. Effect of Carbon Nanoparticles on the Crystallization of Calcium Carbonate in Aqueous Solution // Nanomaterials (Basel). 2019 V.9 (2). P. 179.

73. Tavakoli H.M., Jamialahmadi M., Kord S., Daryasafar A. Experimental investigation of the effect of silica nanoparticles on the kinetics of barium sulfate scaling during water injection process // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2018. V. 169. Pp. 344-352.

74. Wang L.T., Ge H.H., Han Y.T., Wan C., Sha J.Y., Sheng K. Effects of Al₂O₃ nanoparticles on the formation of inorganic scale on heat exchange surface with and without scale inhibitor // Appl. Therm. Eng. 2019. V. 151. Pp. 1-10.

75. Popov K.I., Oshchepkov M.S., Shabanova N.A., Dikareva Yu.M., Larchenko V.E., Koltinova E.Y. DLS study of a phosphonate induced gypsum scale inhibition mechanism using indifferent nanodispersions as the standards for light

scattering intensity comparison // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2018. V. 7. № 1. P. 9-24.

76. Oshchepkov M., Popov K., Ryabova A., Redchuk A., Tkachenko S., Dikareva J., Koltinova E. Barite Crystallization in Presence of Novel Fluorescent-tagged Antiscalants // *Int. J. Corrosion Scale Inhibition*. 2019. V. 8. Pp. 998-1021.

77. 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. P. 309.

78. Nir O. When does commercial software fail in predicting scaling tendency and what can we do better? // *The International Desalination Association World Congress – San Paulo, Brazil, 2017*. REF: IDA 17 WC-58030_Nir.

79. Malki M. A novel calcium carbonate scaling model for maximum recovery and inhibitor dosages in membrane systems // *The International Desalination Association World Congress – San Paulo, Brazil, 2017*. REF: IDA 17 WC-57993_Malki.

80. 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. Вып. 11. С. 1556-1569.

81. Turek M., Mitko K., Piotrowski K., Dydo P., Laskowska E., Jacobik-Kolon A. Prospects for high water recovery membrane desalination // *Desalination*. 2017. V. 401. Pp. 180-189.

82. Jiang S., Li Y., Ladewig B.P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies // *The Science of the total environment*. 2017. V. 595. Pp. 567-583.

83. Pervov A., Andrianov A., Rudakova G., Popov K. A comparative study of some novel “green” and traditional antiscalants efficiency for the reverse osmotic Black Sea water desalination // *Desalination and Water Treatment*. 2017. Vol. 73. Pp. 11-21.

84. Oshchepkov M., Kamagurov S., Tkachenko S., Popov K., Ryabova A. Insight into the mechanisms of scale inhibition: a case study of a task-specific fluorescent-tagged scale inhibitor location on gypsum crystals // *ChemNanoMat*. 2019. V. 5. № 5. Pp. 586-592.

85. Suratt W.B., Adrews D.R., Pujals V.J., Richards S.A. Design considerations for major membrane treatment facility for groundwater // *Desalination*. 2000. V. 131. Pp. 37-46.

86. 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 // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2020. № 1. С. 4-13.

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

88. Popov K., Oshchepkov M., Kamagurov S., Tkachenko S., Dikareva J., Rudakova G. Synthesis and properties of novel fluorescent-tagged polyacrylate-based scale inhibitors // *J. Applied Polymer Science*. 2017. V. 134. №26. P.45017.

89. Shen Zh., Zhi X., Zhang P. Preparation of fluorescent polyaspartic acid and evaluation of its scale inhibition for CaCO_3 and CaSO_4 // *Polymers for Advanced Technologies*. 2017. V. 28. Pp. 367-372.

90. Liu G., Xue M., Zhou Y. Fluorescent-tagged block copolymer as an effective and green inhibitor for calcium sulfate scales // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2016. V. 89. Pp. 1861-1868.

91. Ощепков М.С., Попов К.И. Современные методы флуоресцентного контроля в промышленной водоподготовке // *Лаборатория и производство*. 2019. № 1 (5). С. 110-120.

92. Oshchepkov M., Golovesov V., Ryabova A., Tkachenko S., Redchuk A., Rönkkömäki H., Rudakova G., Pervov A., Popov K. Visualization of a novel fluo-

rescent-tagged bisphosphonate behavior during reverse osmosis desalination of water with high sulfate content // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 255. Pp. 1383-5866.

93. Oshchepkov M., Tkachenko S., Popov K. Synthesis and applications of fluorescent-tagged scale inhibitors in water treatment. A review // *Int. J. Corrosion Scale Inhibition*. 2019. V. 8. Pp. 480-511.

94. Popov K., Oshchepkov M., Pervov A., Golovesov V., Ryabova A., Trukhina M., Tkachenko S. A Case Study of Calcium Carbonate Crystallization during Reverse Osmosis Water Desalination in Presence of Novel Fluorescent-Tagged Antiscalants // *Membranes*. 2022, V. 12. P. 194.

95. РД 52.24.495-2005 Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом // утв. Росгидромет 15.06.2005; разработчик: ГУ «Гидрохимический институт»; введен 01.07.2005. 18 с.

96. ПНД Ф 14.1;2;3;4.121-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом // утв. Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды 21.03.1997; разработчик: ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Ростехнадзора (ФГУ «ФЦАО») (ранее ГУАК Минприроды РФ). 2004. 14 с.

97. ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости. – М.: Стандартиформ. 2013. 21 с.

98. ПНДФ 14.2.99-97 Методика выполнения измерений содержаний гидрокарбонатов в пробах природных вод титриметрическим методом // утв. Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды 21.03.1997; разработчик: ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону). 2004. 20 с.

99. ГОСТ 31957-2012. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов – М.: ФГУП «Стандартиформ». 2013. 25 с.

100. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. – М.: ФГУП «Стандартинформ». 2010. 8 с.

101. ГОСТ 31940-2013. Вода. Методы определения содержания сульфатов – М.: ФГУП «Стандартинформ». 2013. 19 с.

102. ПНД Ф 14.1:2:4.248-07 Методика измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом – М., 2016.

103. Первов А.Г., Рудакова Г.Я. Программа технологического расчета систем обратного осмоса и нанофильтрации с использованием сервисных реагентов серии Аминат // Энергосбережение и водоподготовка. 2008. № 1 (51). С. 17-20.

104. 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.

105. Chunyu L., Xiaoyan G., Xin W., Shougang F., Qixing Z., Huaiqi S., Wanli H., Chenghao L., Lin T., Rajesh K.R. et al. Membrane fouling mitigation by coupling applied electric field in membrane system: Configuration, mechanism and performance // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 287. Pp. 124-134.

106. Kashif S.M., Minsu P., Young-Gyun C. The operation of reverse osmosis system with CO₂ as a scale inhibitor: A study on operational behavior and membrane morphology // *Desalination*. 2018. V. 426. Pp. 11-20.

107. Popov K., Oshchepkov M., Afanas'eva E., Koltinova E., Dikareva Y., Rönkkömäki H. A new insight into the mechanism of the scale inhibition: DLS study of gypsum nucleation in presence of phosphonates using nanosilver dispersion as an internal light scattering intensity reference // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. V. 560. pp. 122-129.

108. Sosso G.C., Chen Ji, Cox S.J., Fitzner M., Pedevilla P., Zen A., Michaelides A. Crystal nucleation in liquids: Open questions and future challenges in molecular dynamics simulations // *Chemical Reviews*. 2016. V. 116. pp. 7078-7116.

109. Popov K., Rudakova G., Larchenko V., Tusheva M., Afanas'eva, S. Kombarova E., Kamagurov S., Kovaleva N. A comparative performance ranking of some phosphonates and environmentally friendly polymers on CaCO₃ scaling inhibition by NACE protocol // *Desalination and Water Treatment*. 2017. V. 69. Pp. 163-172.

110. Hoang T.A. Mechanisms of Scale Formation and Inhibition / in: Z. Amjad, K. Demadis (Eds.). *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*. 1st Edition. Elsevier. 2015. Pp. 47-83.

111. Lee S., Lee C.H. Scale formation in NF/RO: mechanism and control // *Water Science Technology*. 2005. V. 51. Pp. 267-275.

112. Pervov A.G., Andrianov A.P. A new solution for the Caspian Sea desalination: low-pressure membranes // *Desalination*. 2003. V. 157, pp. 377-384.

113. Dong Zhou, Lijing Zhu, Yinyi Fu, Minghe Zhu, Lixin Xue, Development of lower cost seawater desalination processes using nanofiltration technologies — A review, *Desalination*, Volume 376, 2015, Pages 109-116, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.020>.

114. Jeong S., Kim S.J., Kim L.H., Shin M.S., Vigneswaran S., Nguyen T.V., Kim I.S. Foulant analysis of a reverse osmosis membrane used pretreated seawater // *Journal of Membrane Science*. 2013.V. 428. Pp. 434-444.

115. Hoang T.A, Ang H.M., Rohl A.L. Investigation into the effects of phosphonic inhibitors on the formation of calcium sulfate scales. // *Desalination and Water Treatment*. 2011. V. 29. pp. 294–301

116. Arnal J. M., Fayos B. G., Sancho M. Membrane Cleaning / Expanding Issues in Desalination. Prof. Robert Y. Ning (Ed.). London, IntechOpen, 2011.

117. Oh H.J., Choung Y.K., Lee S., Choi J.S., Hwang T.M., Kim J.H. Scale formation in reverse osmosis desalination: model development // *Desalination*. 2009. V. 238. Pp. 333-346.

118. Tow E.W., Lienhard J.H. Quantifying osmotic membrane fouling to enable comparisons across diverse processes // *Journal of Membrane Science*. 2016. V. 511. Pp. 92-107.

119. Herzberg M., Elimelech M. Biofouling of reverse osmosis membranes: role of biofilm-enhanced osmotic pressure // Journal of Membrane Science. V. 295. Pp. 11-20.

120. Первов А.Г., Андрианов А.П., Спицов Д.В., Кондратьев В.В. Программа для технологического расчета систем нанофильтрации // Водоснабжение и санитарная техника. 2008. № 11. С. 12-20.

121. Компьютерные программы. Прогноз качества воды. // Waterlab. Новейшие мембранные технологии подготовки питьевой и технической воды: сайт. Москва, 2016. URL: <https://www.waterlab.ru/kompyuternye-programmy/prognoz-kachestva-vody/> (дата обращения: 14.11.2022).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Справка о внедрении

21 июля 2022 г.

СПРАВКА

О применении результатов диссертационных исследований В.А. Головесова при проведении испытаний по подбору «наилучшего» ингибитора для установки обратного осмоса цеха ТВиК АО «Щекиноазот»

Выбор типа ингибитора для установки обратного осмоса производительностью 100 м³/ч осуществлялся в рамках договора между ООО «Филтрест» и АО «Щекиноазот». Согласно техническому заданию закупку ингибитора осуществляют по конкурсной процедуре (торги) путем выбора наиболее дешевого реагента.

Используя разработанную Головесовым В.А. методику выбора ингибитора учитывающую не только цену поставляемого реагента, но и другие эксплуатационные затраты (электроэнергия, частота промывок мембранных элементов и т.д.) был обоснован выбор реагента имеющего повышенную стоимость, по сравнению с более дешевым.

Все предложенные на торгах ингибиторы были испытаны на лабораторной установке обратного осмоса. Дальнейшие расчеты, проведенные по разработанной Головесовым В.А. методике демонстрируют, что несмотря на более высокие затраты на ингибитор, использование наиболее эффективной дозы ингибитора 6 мг/л вместо 4 мг/л приводит к снижению расходов на 327,36 тыс. руб. в год для одного блока установки обратного осмоса, а на всю систему – 1636,8 тыс. руб. в год.

Генеральный директор ООО «Филтрест»



С.В. Ицков

ПРИЛОЖЕНИЕ Б**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 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. Строительство и техногенная безопасность. – 2019. – № 15 (67). – С. 169-187.

3. Frenkel V.S., Pervov A.G., Andrianov A.P., Golovesov V.A. // Investigation of antiscalant dosing influence on scaling process in reverse osmosis facilities and membrane surface adsorption // Vestnik MGSU. – 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 // Водоснабжение и санитарная техника. – 2020. – № 1. – С. 4-13.

Публикации в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах Scopus, Web of Science и др.:

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 метода нанофильтрации // 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 // В сборнике: VIII научно-практическая конференция «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». Сборник докладов VIII научно-практической конференции 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.