

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ДІЇ ІНГІБІТОРІВ ФОУЛІНГУ МЕМБРАН ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ ТА ШЛЯХИ ЇХНЬОГО ОПТИМАЛЬНОГО ВИКОРИСТАННЯ

Є. О. Орестов, Т. Є. Мітченко

Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ

e-mail: e.orestov@gmail.com

У статті наведено огляд фосфонатних сполук та полімерних похідних акрилової кислоти із різними функціональними групами — двох основних класів сучасних інгібіторів утворення фоулінгу мембранних елементів зворотного осмосу, які використовуються в процесах водопідготовки. Наведено короткі характеристики різних видів фоулінгу — колоїдного, органічного, неорганічного та біофоулінгу, особливу увагу приділено фізико-хімічним засадам процесу утворення кристалів малорозчинних солей із перенасичених розчинів та відкладення цих кристалів на поверхні мембрани (явище скейлінгу), а також чинникам, що впливають на скейлінг. Розглянуто основні механізми дії інгібіторів різних класів — пороговий ефект, ефект деформації та ефект диспергування. Проаналізовано фізико-хімічні чинники, що визначають ефективність дії інгібіторів за механізмом порогового ефекту. Подано перелік основних представників фосфонатних та полімерних реагентів, особливості, спектр та принцип дії, переваги і недоліки кожного, а також наведено основні сучасні комерційні антискаланти, що виготовляються із застосуванням цих реагентів. Представлено інформацію про форми та способи застосування сучасних антискалантних реагентів, зокрема, з використанням у якості носіїв реагентів різноманітних фільтрувальних матеріалів, передусім, йонообмінних смол.

Ключові слова: фоулінг, пороговий ефект, фосфонати, поліакрилати, зворотний осмос.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

НТМФ — нітрилотриметилфосфонатна кислота (також НТФ)

ОЕДФ — оксиетилідендифосфонатна кислота

РАРЕМР — поліамінополіетерметиленфосфонатна кислота

ПАК — поліакрилова кислота

ФБТК — фосфобутантрикарбонова кислота

ДЕТАПМФ — диетилентриамінпентаметилфосфонатна кислота

ЕДТА — етилендіамінтетраацетатна кислота

Вступ

Неухильне посилення норм та вимог до якості води для пиття і промисловості та стрімке зростання потреб у ній при обмеженості джерел водопостачання у вигляді річок, озер і підземних вод, а також подорожчання підготовки питної і технічної води внаслідок техногенного забруднення цих джерел вимагають створення та використання нових ефективних та економічно вигідних технологій.

Одною з таких технологій є зворотний осмос — метод очищення води, що набуває все більшого поширення. Це пов'язано із перевагами зворотного осмосу перед іншими технологіями очищення води, а саме — високою ефективністю та універсальністю, низькою ресурсозатратністю, простотою обслуговування та автоматизації, порівняно невеликими екологічними збитками.

В той же час рівень ефективності застосування зворотного осмосу для очищення води обмежується високим ризиком утворення, так званого, фоулінгу. У загальному випадку під фоулінгом (англ. *fouling*) розуміють прикріплення, накопичення та адсорбцію речовин (*фоулянтів*) на поверхні та/або у порах мембрани, що з часом призводить до зменшення

величини об'ємного потоку очищеної води — пермеата, погіршення його якісних характеристик та зростання необхідних робочих тисків.

За походженням фоулінг поділяють на:

- **біофоулінг** — відкладення біологічного походження, бактерії, водорості, найпростіші тощо та продукти їхньої життєдіяльності [1, 2];

- **колоїдний фоулінг** — відкладення завислих частинок та колоїдних домішок, що присутні у водному середовищі [3, 4];

- **органічний фоулінг** — відкладення органічних речовин природного та штучного походження [5—7];

- **неорганічний фоулінг** (також відомий як скейлінг (англ. *scaling*) — відкладення переважно кристалічної структури, утворені умовно нерозчинними та малорозчинними за таких умов неорганічними сполуками — карбонатом, сульфатом та фторидом кальцію, силікатом магнію, а також малорозчинними сполуками заліза, марганцю, кремнію.

Колоїдний, органічний та біофоулінг є досить розповсюдженими проблемами при експлуатації систем зворотного осмосу, але у більшості випадків прояви цих видів фоулінгу можна звести до мінімуму за допомогою ефективної попередньої підготовки води, а саме — пом'якшення води, знезалізнення, деманганації, сорбційної очистки від органічних речовин тощо. В той же час використання спеціальних технологій для уникнення скейлінгу шляхом очищення води, що подається на зворотноосмотичні мембрани, може звести нанівець усі економічні та технологічні переваги мембранних методів. Так, пом'якшення води шляхом Na-катіонування перед подачею на зворотний осмос призводить до підвищення капітальних витрат на 15—20%, експлуатаційних — на 10—15% та утворення високомінералізованих стічних вод у кількості 0,05—0,1 м³/м³ очищеної води.

Саме тому серед методів профілактики появи неорганічного фоулінгу найпростішим у застосуванні та найменш ресурсо- і енергозатратним є дозування в очищувану воду антискалантів — речовин, що запобігають кристалізації малорозчинних сполук із перенасичених розчинів, а також руйнують та диспергують вже утворені кристали.

В той же час задля досягнення максимальної ефективності застосування антискалантів та мінімізації витрат на реагенти і зниження негативного екологічного впливу необхідним є визначення потрібних типів реагентів та точного дозування для кожного конкретного випадку залежно від типу оброблюваної води та параметрів перебігу процесу. У свою чергу, необхідною передумовою правильного вибору потрібних реагентів та їхніх доз є чітке розуміння фізико-хімічних чинників, які лежать в основі дії цих реагентів.

Таким чином, метою цього огляду є аналіз інформації про механізми дії різноманітних антискалантів та розгляд шляхів їхнього оптимального застосування.

Фізико-хімічні засади процесу кристалоутворення у водних розчинах

Під неорганічним фоулінгом, або скейлінгом, як уже було сказано вище, у баромембранних процесах розуміють утворення на поверхні масопереносу відкладень малорозчинних сполук внаслідок їхнього інтенсивного концентрування у тонкому примембранному шарі води [8—11].

Процес утворення неорганічного фоулінгу залежить від низки чинників [8], а саме:

- 1) умов проведення баромембранного процесу та конструктивних особливостей мембранних елементів — швидкостей потоків, виходу за пермеатом тощо;
- 2) концентраційної поляризації [12—14];
- 3) перенасичення концентрату за малорозчинними сполуками;
- 4) наявності умов для утворення зародків кристалів;
- 5) кінетики росту кристалів;
- 6) агломераційних явищ.

Всі ці аспекти взаємопов'язані та по-різному впливають на утворення відкладень на мембрані [8]. Розглянемо процес формування відкладень малорозчинних солей детальніше. Очевидно, що умовою початку кристалізації малорозчинної солі з розчину є його перенасичення за цією сіллю, яке характеризується поняттям ступеня перенасиченості:

$$R_{A_x B_y} = \frac{([A^{y+}]^x \cdot [B^{x+}]^y)}{DP_{A_x B_y}}, \quad (1)$$

де $R_{A_x B_y}$ — ступінь перенасиченості цього розчину за сіллю $A_x B_y$; $([A^{y+}]^x \cdot [B^{x+}]^y)$ — добуток концентрацій відповідних йонів у цьому розчині; $DP_{A_x B_y}$ — добуток розчинності малорозчинної сполуки $A_x B_y$.

Рушійною силою процесу росту кристала з розчину є різниця хімічних потенціалів речовини, що кристалізується, у розчині та у кристалі, причому перевищення хімічного потенціалу речовини μ у розчині, з якого вона кристалізується, над хімічним потенціалом у рівноважному розчині залежить від ступеня перенасичення цього розчину [15, 16]:

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = kT \ln(R_{A_x B_y} + 1). \quad (2)$$

Таким чином, процес утворення твердої фази малорозчинної солі можливий за умови досягнення $R_{A_x B_y} \geq 1$ та включає декілька послідовних стадій. У загальному випадку процес кристалізації твердої фази з розчину складається зі стадії утворення зародків нової кристалічної фази в розчині (нуклеація) та стадії власне росту кристалів.

На стадії утворення зародків молекули розчиненої речовини збираються у кластери (протозародки) нанометрових розмірів, які є стабільними за таких умов перебігу процесу [17]. Ці стабільні кластери утворюють ядра (зародки) майбутніх кристалів. Однак, якщо такі ядра стають нестабільними, вони швидко розчиняються. Тому для того, щоб утворити стабільний зародок майбутнього кристала, кластерам треба досягнути певного критичного розміру. Значення цього критичного розміру для конкретних умов залежить від низки параметрів — температури, концентрації речовини, що кристалізується, тощо [17, 18].

Утворення зародків є наслідком локальних флуктуацій на молекулярному рівні у гомогенній фазі — розчині, що перебуває у стані метастабільної рівноваги. Утворення зародків включає у себе дві стадії — первинну та вторинну (контактну) нуклеацію [18]. Суть первинної нуклеації полягає у формуванні кристалічної фази у розчині, де така фаза відсутня, або, якщо така фаза наявна, то вона не впливає на перебіг утворення нової кристалічної фази. Відповідно, на цьому етапі можливі два варіанти перебігу процесу. Перший — гомогенна нуклеація, коли утворення зародків майбутніх кристалів відбувається без впливу жодних сторонніх твердих фаз або поверхонь — інших кристалів, стінок трубопроводів тощо. У другому випадку інтенсивне утворення зародків нової фази відбувається внаслідок впливу вже присутніх в об'ємі рідини центрів кристалізації. Такий процес називається гетерогенна нуклеація та вимагає значно меншої енергії для перебігу і тому може призводити до появи кристалічних зародків навіть тоді, коли їх самочинна поява є неможливою з енергетичних позицій.

У випадку вторинної нуклеації процес перебігає за участі вже наявних у розчині зародків іншої твердої фази або твердих поверхонь. Такий процес вимагає значно менших енергетичних затрат і тому відбувається набагато легше. У будь-якому випадку наслідком процесу нуклеації є утворення значної кількості зародків кристалів.

Стадія власне росту кристала полягає у наростанні все нових шарів твердої фази на утвореному на першій стадії зародка. При цьому з позицій розгляду виникнення фоулінгу існують два механізми утворення кристалічних відкладень на поверхні мембран — власне ріст кристала на поверхні мембрани або прикріплення на цій поверхні кристалів, що утворилися при масовій кристалізації в об'ємі перенасиченого розчину. Слід зазначити, що в реальних умовах співіснують обидва механізми [19]. На практиці зручним показником міри кристалоутворення, який напряму залежить від швидкості нуклеації, є час індукції — час від початку процесу кристалізації до утворення кристалів, який визначається таким аналітичним методом [20, 21]:

$$\tau_{ind} = \frac{1}{A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}} \cdot \frac{1}{(R_{A_x B_y} - 1)^{P-1}}, \quad (3)$$

де τ_{ind} — час індукції; E_a — енергія активації процесу утворення кристала; $R_{A_x B_y}$ — ступінь перенасичення цього розчину за сіллю $A_x B_y$; A — передекспоненційний коефіцієнт; R — універсальна газова стала; T — температура перебігу процесу; P — критична кількість йонів у кластері, яка відповідає фазовому переходу у кристалічний стан.

Окрім важливості часу індукції для експериментального дослідження явищ кристалоутворення, цей показник також може застосовуватися з метою оцінки інтенсивності утворення скейлінгу мембранних елементів при розділенні тих чи інших розчинів.

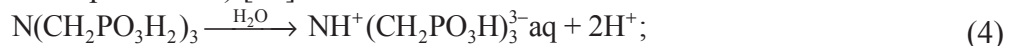
Фізико-хімічні засади запобігання неорганічного фоулінгу зворотньоосмотичних мембран

В основі дії різних типів інгібіторів фоулінгу на поверхні мембран зворотного осмосу лежать такі механізми:

1. пороговий ефект (англ. *threshold effect, threshold inhibition*);
2. деформація кристалів;
3. диспергування.

Пороговий ефект

Інгібування росту кристалів за механізмом порогового ефекту найбільш характерне для фосфонатних інгібіторів. Суть цього явища полягає ось у чому: передусім при введенні у воду із значною концентрацією йонів Ca^{2+} фосфонатних інгібіторів має місце утворення стійких комплексів фосфонатів із цими йонами за такою схемою (на прикладі широко розповсюдженого інгібітора НТМФ) [22]:



Молекули таких комплексів мають чітко виражений електричний дипольний момент [23, 24]. За рахунок цього дипольного моменту фосфонатний комплекс адсорбується на поверхні кристала $CaCO_3$, $(CaMg)CO_3$, $CaSO_4$, $BaSO_4$ та дегідратується, а йон металу у складі комплексу займає у поверхневому шарі кристала положення, близьке до положення, яке зайняв би вільний (гідратований) йон. Експериментальні дані показують, що в інтервалі концентрацій інгібіторів, який має практичне значення для їх застосування (до 10^{-2} моль/м³), їх адсорбція на поверхні кристала описується лінійною залежністю Генрі [25, 26]:

$$\lambda = K_A C, \quad (6)$$

де λ — поверхнева концентрація інгібітора, м⁻²; K_A — константа адсорбції, м; C — концентрація інгібітора в розчині, м⁻³.

Константа K_A у рівнянні (6) визначається енергією взаємодії "інгібітор — кристал" і становить у випадку взаємодії кальцієвого комплексу НТМФ із поверхнею кальциту $2,7 \cdot 10^{-4}$ м, а для взаємодії того ж комплексу із поверхнею бариту — $2,2 \cdot 10^{-4}$ м [12]. При цьому ступінь заповнення поверхні молекулами інгібітора описується також лінійною залежністю:

$$\Theta = K_A C \cdot f, \quad (7)$$

де Θ — ступінь заповнення поверхні кристала; f — площа, зайнята одною молекулою інгібітора, м².

Внаслідок перебігу такого процесу адсорбції над поверхнею кристала розташовується значна кількість міцно закріплених розгалужених молекул інгібітора. За літературними даними ступінь заповнення поверхні має порядок 10^{-1} [25, 27]. Молекула інгібітора не є ізоструктурною щодо солі, яка кристалізується, що унеможливує подальший повноцінний ріст кристала за рахунок включення йонів із розчину в зоні адсорбції молекули інгібітора [22].

Таким чином, у разі, якщо на поверхні зародка кристала адсорбовано достатню кількість молекул інгібітора, ріст такого зародка стає неможливим, і, у випадку його термодинамічної нестійкості за таких умов, зародок руйнується та розчиняється.

У процесі розчинення зародка адсорбовані кристалічною поверхнею молекули інгібітора вивільняються в об'єм розчину та можуть адсорбуватися на інші утворювані зародки. Таким чином, процес запобігання формуванню зародків набуває повторюваного характеру. Явище порогового ефекту схематично проілюстроване на рисунку 1.

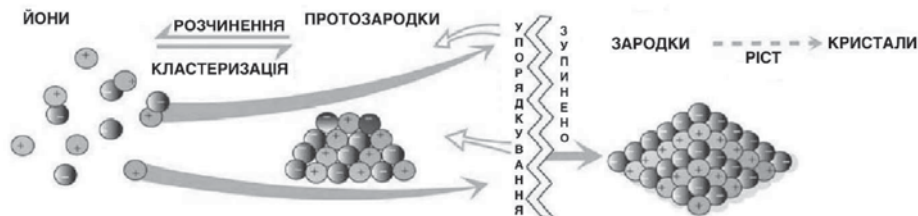


Рис. 1. Ілюстрація до явища порогового ефекту [28].

Очевидно, що для успішного прояву порогового ефекту необхідною умовою є достатньо ефективна адсорбція фосфонатних комплексів на поверхні термодинамічно нестабільних зародків кристалів. Умови ефективної адсорбції з позицій термодинаміки та кристалографії описані в літературі [20, 23].

Слід зазначити, що вплив інгібіторів, які проявляють пороговий ефект, залежить від концентрації цих інгібіторів неоднозначно. Приклад такої залежності для НТМФ наведено на рисунку 2, де зображено три типові інтервали співвідношення «інгібітор — кальцій» [29].

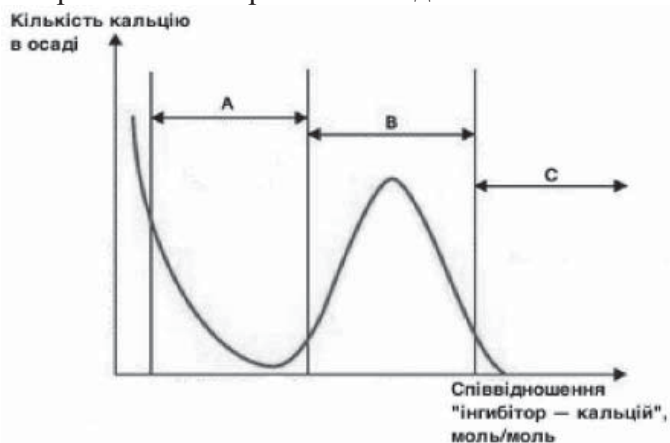


Рис. 2. Залежність кількості осаду сполук кальцію від мольного співвідношення «інгібітор — кальцій».

Інтервал концентрацій А відповідає зоні прояву порогового ефекту, який має місце при відносно низькому співвідношенні «інгібітор — кальцій». При зростанні цього співвідношення спостерігається утворення осаду — найімовірніше, малорозчинних комплексів кальцію з інгібіторами, хоча задовільне пояснення на даний момент відсутнє [20]. При подальшому збільшенні співвідношення спостерігається стехіометричне комплексоутворення з йонами кальцію, яке запобігає утворенню кристалів, але вимагає значно вищих концентрацій інгібітора. Одним із недоліків інгібіторів, що діють за механізмом порогового ефекту, є обмеженість часу дії [20].

Окрім здатності зупиняти ріст кристалічних структур на етапі переходу від зародків до власне кристалів, інгібітори, які діють за механізмом порогового ефекту, здатні також впливати на ріст кристалів, призводячи до утворення деформованих структур, нездатних міцно закріплюватися на поверхнях мембран. Очевидно, що усунення таких кристалів при проведенні відмивки мембранних елементів відбувається значно легше. Також існують відомості про зміну кристалічної структури малорозчинних солей під впливом інгібітора. На рисунку 3 наведено зовнішній вигляд кристалів кальциту CaCO_3 , утворених без додавання

інгібітора та при сумісній дії двох інгібіторів кристалоутворення. На зображенні чітко видно, що вплив інгібіторів призвів не лише до зменшення розміру кристалів, а й до зміни їхньої форми.

Отже, з вищенаведеного можна зробити такі висновки. Явище порогового ефекту проявляється при дуже низьких мольних співвідношеннях «інгібітор — кальцій», що робить економічно виправданим застосування інгібіторів, які діють за подібним механізмом. Також, низьке дозування таких інгібіторів знижує їх вміст у стічних водах, що утворюються із концентрату зворотного осмосу.

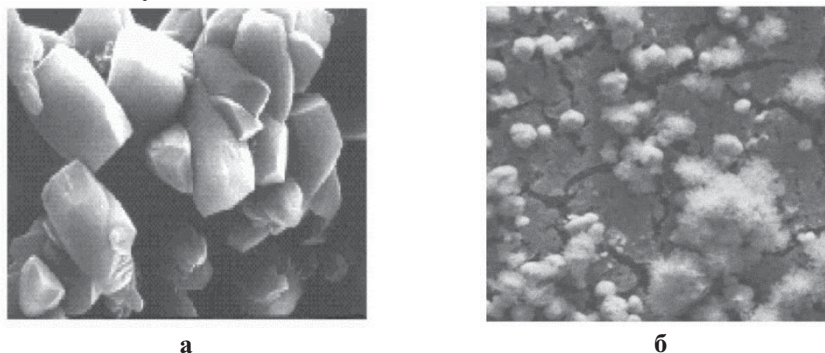


Рис. 3. Зовнішній вигляд кристалів, утворених без інгібітора (а) та під сумісним впливом двох інгібіторів — фосфонатного та полімерного (б) [30].

Деформація кристалів

Явище деформації кристалів властиве для полімерних інгібіторів і відбувається таким чином. Спочатку процес перебігає за механізмом, схожим на механізм порогового ефекту: на початковому етапі має місце адсорбція активних центрів функціональних груп полімерного ланцюга поверхнею кристала. В подальшому внаслідок адсорбції процес росту кристала змінюється. Включення у кристалічну ґратку нових йонів із об'єму розчину призводить до спотвореного росту кристала, але, на відміну від порогового ефекту, у цьому випадку велике значення мають також стеричні перепони, створювані полімерним ланцюгом. Внаслідок впливу цього ланцюга на ріст кристала відбувається накопичення надлишкової енергії, яка проявляється у вигляді деформації кристалічної ґратки. Врешті-решт сили деформації досягають критичного значення і це призводить до того, що кристал руйнується з утворенням великої кількості дрібних уламків.

Явище деформації кристалів проілюстроване на рисунку 4.



Рис. 4. Ілюстрація до явища деформації кристалів.

Аналогічний ефект руйнування вже утворених кристалічних відкладень, передусім карбонату кальцію, відомий також і для фосфонатів, які не мають полімерної структури. Виникнення такого ефекту пов'язане із двома процесами. У першу чергу, вплив сорбованих на поверхні кристала фосфонатних комплексів кальцію спричиняє процес перебудови кристалічної ґратки карбонату кальцію із найрозповсюдженішої тригональної (кальцит) у ромбічну (арагоніт), що призводить до руйнування кристалів. Окрім цього, як для полімерів, так і для фосфонатів значний вплив має ефект Ребіндера — розклинюючий вплив молекул фосфонатів, що адсорбувалися в мікро- та мезопорах кальцитних структур [31].

Дія деформаційного ефекту проявляється не лише у запобіганні кристалізації як такої, а й у формуванні кристалічних відкладень неправильної, спотвореної структури, що, як уже було сказано вище, полегшує їх видалення з мембранної поверхні.

Диспергування

Суть явища диспергування полягає в тому, що адсорбовані на поверхні кристалічної частинки диспергатори — в основному це гетерополімерні макромолекули — запобігають укрупненню дрібних частинок за рахунок електростатичного відштовхування заряджених функціональних груп (COO^- та SO_3^{2-}), а також за рахунок створення просторових перепон для агломерації (у випадку дії нейонних груп полімерних ланцюгів).

Явище диспергування проілюстроване на рисунку 5.

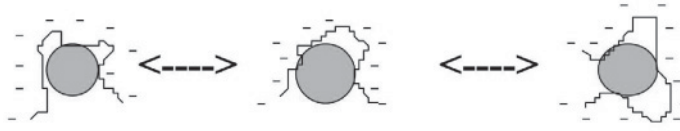


Рис. 5. Ілюстрація до явища диспергування.

Ефект диспергування проявляють передусім полімерні реагенти.

Слід зазначити, що для запобігання фойлінгу сполуками кремнію, заліза та марганцю інгібітори, які демонструють пороговий ефект, та реагенти із деформаційними властивостями переважно не є ефективними.

Це пов'язано з тим, що такі речовини, в першу чергу, запобігають процесам утворення та росту кристалів, а відкладення сполук кремнію мають аморфну будову [32, 33]. Винятком є деякі фосфонатні інгібітори, механізм дії яких спрямований на осадження сполук кремнію, але їх активність різко знижується у разі присутності у воді порівняно високих концентрацій йонів кальцію та карбонат-йонів [34]. З іншого боку, утворення відкладень сполук кремнію включає стадію агломерації та прикріплення частинок SiO_2 на поверхні мембрани. Ефективними інгібіторами цих процесів є власне молекули-диспергатори, які також ефективно запобігають утворенню відкладень сполук заліза та марганцю на поверхні мембран.

Механізми дії та приклади різних класів інгібіторів скейлінгу

Фосфонатні інгібітори

Фосфонатні інгібітори утворення відкладень малорозчинних солей набули значного поширення для корекційної обробки води як для мембранних технологій, так і для різноманітних оборотних циклів та інших застосувань води в якості теплоносія.

Фосфонати застосовують як у вигляді індивідуальних хімічних сполук, так і у вигляді сумішей із синтетичними полімерами, які будуть розглянуті далі, та іншими реагентами [33]. Основним механізмом дії фосфонатних інгібіторів є пороговий ефект [33].

Структурні формули фосфонатних кислот, що знайшли найбільш широке застосування в якості інгібіторів утворення кристалічних відкладень, — НТМФ та ОЕДФ — наведено на рисунку 6.

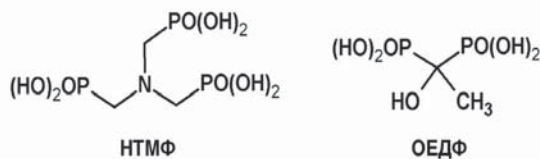


Рис. 6. Структурні формули найбільш поширених фосфонатних кислот.

Більш обмежене застосування отримали препарати на основі ДЕТАПМФ (фосфонатний аналог ЕДТА) та ФБТК, будову яких наведено на рисунку 7.

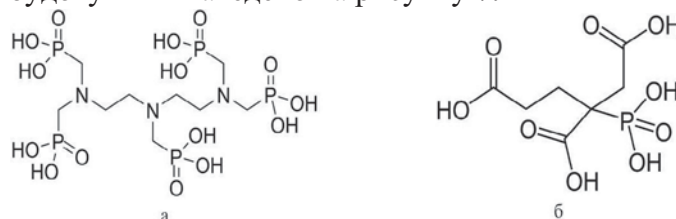


Рис. 7. Структурні формули ДЕТАПМФ (а) та ФБТК (б).

ОЕДФ знайшла широке застосування в якості інгібітора утворення відкладень малорозчинних солей у різноманітних оборотних циклах у промисловості. Найбільшу інгібіторну активність ОЕДФ демонструє щодо карбонату кальцію, у тому числі за присутності іонів заліза [35].

Значно меншу ефективність ОЕДФ має проти утворення відкладень сульфатів лужноземельних металів; не демонструє активності проти силікатів, проте є ефективним інгібітором відкладень фосфату кальцію [29]. ОЕДФ належить до речовин третього класу небезпеки (помірно небезпечні речовини) [36]. Іншою важливою властивістю ОЕДФ є те, що її цинкові аквакомплекси є ефективними інгібіторами корозії металів [37].

НТМФ застосовується аналогічно до ОЕДФ, при цьому за літературними даними демонструє вищу активність, тому потребує менших доз; застосовується також у складі розчинів для хімічної промивки мембранних елементів [35]. Вища активність НТФ має пояснюватися більшою площею молекули, що при однакових концентраціях забезпечує вищий ступінь заповнення поверхні кристала відповідно до рівняння (7).

Високу ефективність, порівняно із іншими вищезгаданими фосфонатами, демонструє фосфонатна кислота, відома під аббревіатурою РАРЕМР. На рисунку 8 наведено структурну формулу цієї кислоти.

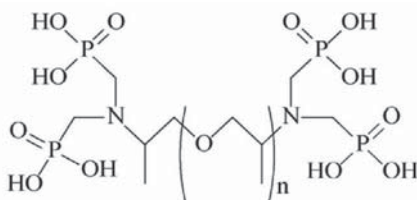


Рис. 8. Структурна формула РАРЕМР.

Оскільки РАРЕМР є відносно новим інгібітором, існує мало відомостей про його застосування, але наявні дані вказують на дуже високу ефективність цього фосфонатного реагенту як інгібітора утворення кристалів сульфатів та карбонатів лужноземельних металів, сполук заліза, марганцю та цинку [34, 38].

Так, за однакових умов утворення кристалів сульфату кальцію доза РАРЕМР ($0,5 \text{ мг/дм}^3$), необхідна для утримання 100% сульфату кальцію в розчиненому стані, виявилася у 3 рази нижчою за дозу ПАК та у 96 разів — за дозу ОЕДФ. При дослідженні активності низки інгібіторів запобігати осадженню кальцита із перенасиченого у 300 разів розчину при однакових дозах інгібіторів у 25 мг/дм^3 РАРЕМР продемонстрував 100% активність, у той час як ПАК (фракція із відносною молекулярною масою 1800) показала утримування 53% кальциту, а ОЕДФ — 38% [34].

Також РАРЕМР демонструє досить високу, порівняно із іншими фосфонатними реагентами, ефективність як дисперсант та інгібітор утворення силікатного фоулінгу [34]. Найімовірніше, одночасна активність РАРЕМР як проти утворення відкладень солей кальцію, так і проти відкладень кремнію пояснюється суміщенням у структурі молекули інгібітора фосфонатних функціональних груп із полімерною будовою молекули. Таким чином, РАРЕМР проявляє не лише пороговий ефект, а й ефект диспергування [39].

З наведених вище даних можна зробити такі висновки. Для більшості фосфонатних реагентів основним механізмом дії на процес кристалоутворення є пороговий ефект. Винятком є фосфонат РАРЕМР, який внаслідок полімерної будови проявляє ефекти, властиві для полімерних інгібіторів, передусім ефект диспергування. Окрім цього, ефективність інгібіювання кристалоутворення різними фосфонатами залежить від розмірів молекул, що забезпечує вищий ступінь покриття площі поверхні кристала при однакових концентраціях.

Полімерні інгібітори

Основним представником цього класу є ПАК (англ. *polyacrylic acid*, *PAA*) та інші похідні акрилової кислоти. Для цієї групи інгібіторів певною мірою властиві пороговий ефект та ефект диспергування, а також деформаційний ефект внаслідок полімерної будови.

Структурні формули основних мономерів, які використовуються для одержання полімерних інгібіторів фоулінгу, наведено на рисунку 9.

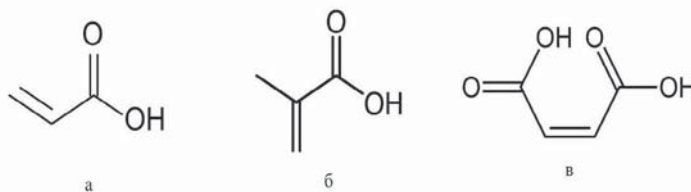


Рис. 9. Структурні формули акрилової (а), метакрилової (б) та малеїнової (в) кислот.

Серед похідних акрилової кислоти знайшли застосування співполімери акрилової кислоти із такими мономерами:

- естери акрилової кислоти,
- інші карбоксильні кислоти,
- мономери на основі сульфонованого етилену,
- нейонні етиленові мономери.

Відповідно, основними групами інгібіторів фоулінгу на основі акрилатів є такі:

- 0 акрилові гомополімери — власне ПАК різного ступеня полімеризації (з відносною молекулярною масою від 1000 до 10000);
- 1 акрилові співполімери з метакрилатною або малеїновою кислотою з карбоксильними (-COOH) та сульфонатними (-SO₂OH) групами, також різного ступеня полімеризації;
- 2 акрилові сульфоновані гомополімери з функціональними групами -SO₂OH;
- 3 акрилові сульфоновані нейонні співполімери.

Для реагентів першої та другої груп властиві пороговий ефект та деформаційний вплив на кристали, у той час як реагенти із третьої та четвертої груп діють передусім за механізмом диспергування, що дозволяє застосовувати їх у якості інгібіторів колоїдного та частково органічного фоулінгу. Так, існують дані про запобігання осадження частинок каоліну за допомогою похідних акрилової кислоти [34].

Похідні акрилової кислоти застосовуються в якості самостійних товарних форм інгібіторів утворення відкладень. Прикладом таких продуктів є лінійка реагентів Acumer виробництва компанії Dow Chemical (США), в якій представлені як, власне, поліакрилові кислоти різної молекулярної маси, так і різноманітні співполімери акрилової кислоти, розглянуті вище [46, 47]. Окрім лінійки Acumer, поліакрилатні інгібітори входять до складу антискалантів провідних виробників, зокрема реагентів Avista (Великобританія) [49]. Окрім цих виробників, поліакрилова кислота входить до складу антискалантів PuroTech RO компанії «Технохімреагент» (Україна), антискалантів Genesys Genesol (Великобританія) [50] та Jurbysoft (Великобританія) [51]. Перелік основних інгібіторів фоулінгу та продуктів на їхній основі наведено в таблиці 1.

Форми та способи застосування інгібіторів

Наявність широкого спектру реагентів — представників різних класів, що діють за різними механізмами, робить можливою оптимізацію складу композицій за економічними та екологічними чинниками. В той же час для зворотного осмосу найімовірнішим є одночасне утворення всіх видів фоулінгу з переважанням того чи іншого виду залежно від розглянутих вище умов — складу води, параметрів проведення процесу тощо.

Очевидно, що в такому разі доцільним є застосування не окремих реагентів, а багатокомпонентних композицій цих реагентів, як фосфонатних, так і полімерних. Важливим аргументом на користь такого підходу є також і наявність в літературі даних про синергізм дії різних реагентів при використанні їх у вигляді суміші [35], а також той факт, що полімерні реагенти у складі таких сумішей здатні запобігати утворенню відкладень фосфонатів кальцію у разі перевищення необхідної концентрації реагенту [52].

Загальноприйнятою практикою наразі є саме створення багатокомпонентних композицій антискалантів, до складу яких включають інгібітори, що діють за механізмом

порогового ефекту, та диспергатори полімерної природи. Наявність у складі антискаланта декількох реагентів, що діють за різними механізмами, не лише дозволяє мінімізувати прояви різних видів фоулінгу, а й значно підвищує ефективність запобігання утворенню скейлінгу. Цей ефект пов'язаний, найімовірніше, із інгібуванням росту кристалів за різними механізмами та із забезпеченням диспергування кристалічних часток, які в решті-решт утворюються навіть за присутності порогових інгібіторів.

Окрім поєднання різних інгібіторів, до складу антискалантів часто включають також низку допоміжних реагентів. Серед допоміжних реагентів основне значення мають реагенти для корекції рН товарної форми антискаланта — їх застосування пов'язане із тим, що окремі інгібітори є стійкими лише в певних діапазонах рН їхніх розчинів. Іншими важливими компонентами часто виступають також біоциди, які захищають розведені робочі розчини антискалантів від розвитку мікроорганізмів.

Основною сучасною товарною формою антискалантів є концентрований розчин, а способом застосування, відповідно, — дозування в потік води, яка надходить до системи зворотного осмосу, за допомогою насоса-дозатора. Теоретичні основи та аспекти застосування такого методу дозування описані в літературі [20, 23, 53].

Іншим перспективним методом внесення в очищувану воду реагентів є застосування твердих носіїв, які забезпечують повільне виділення інгібіторів у воду в міру її проходження через шар такого носія [54]. У якості носія можуть застосовуватися малорозчинні солі або різні адсорбенти — цеоліти, силікагель тощо, але найбільш перспективним вбачається застосування в якості твердого носія йонообмінних смол [55], які мають значну спорідненість до інгібіторів фоулінгу — як фосфонатних, так і полімерних [56, 57] — та поступово вивільняють інгібітори у воду внаслідок процесів десорбції та йонного обміну.

Очевидними перевагами застосування такої форми антискалантів є відсутність потреби у дорогому дозувальному обладнанні та спрощена процедура запуску установки зворотного осмосу, для якої не потрібно визначати розведення рідкого антискаланта та об'ємну витрату його дозування.

Висновки

Підсумовуючи все вищесказане, можна стверджувати таке.

Аналіз інформації показує, що основними механізмами дії різноманітних інгібіторів фоулінгу є пороговий ефект, характерний для фосфонатних реагентів та полімерних сполук низької молекулярної маси, а також деформаційний ефект та ефект диспергування, властиві полімерним реагентам більш високої маси, а також із різними функціональними групами.

Вплив інгібіторів на різні типи фоулінгу залежить від фізико-хімічних особливостей їх утворення і механізмів дії інгібіторів. Так, реагенти, що діють за пороговим та деформаційним механізмами, здатні виступати ефективними інгібіторами кристалоутворення, у той час як реагенти, що проявляють ефект диспергування, запобігають появі відкладень сполук кремнію, заліза, марганцю та колоїдних частинок.

Наявність широкого спектру реагентів, що діють за різними механізмами, робить можливим створення багатофункціональних антискалантних композицій та оптимізацію їхнього складу за ефективністю дії на різні види фоулінгу, а також за економічними та екологічними чинниками.

Окрім цього, перспективним напрямом є розробка функціоналізованих матеріалів на основі йонообмінних смол, які забезпечують поступове рівномірне вивільнення інгібіторів у потік оброблюваної води.

Таблиця 1. Найбільш розповсюджені інгібітори скейлінгу та продукти на їхній основі

Назва	Формула	Приклади продуктів	Застосування	Посилання
Оксидетилдифосфонатна кислота (ОЕДФ)		«Аминат ОД-1», «Аминат ОД», «Аминат-К» (ТРАВЕРС), Олтион 313-1, Хелатферон Н, «АКВА — ОЭДФ-Зп» (ООО "Аква Кемикал") та ін.	Антискаланти, інгібітори корозії, антинакипни	[29, 35—37, 40]
Нітрилогриметилфосфонатна кислота (НТМФ)		ИОМС-1, Эктоскейл (Ektoscale) 450-1, «АКВА — НТФ-Зп» (ООО "Аква Кемикал") та ін.	Антискаланти, реагенти для хімічних промивок мембранних елементів, інгібітори корозії, антинакипни	[23, 35, 36, 41]
Диетилтриамініпентаметилфосфонатна кислота (ДЕТАІМФ)		Univar ДТРМР (Univar) та ін.	Антискаланти	[42, 43]
Фосфобутантрикарбонова кислота (ФБТК)		Univar РВТС (Univar) та ін.	Антискаланти, антинакипни	[44, 45]
Поліамінополіетерметиленфосфонатна кислота (РАРЕМР)		—	Антискаланти	[34, 39]
Поліакрилова кислота (ПАК)		Acumer 10xx (Dow Chemical), Vitec 1000 (Avista), PuroTech RO та ін.	Антискаланти, антинакипни	[46—48]
Співполімери акрилової кислоти, у т. ч. з різними функціональними групами	—	Acumer 2200, 3100, 5000, 6600 (Dow Chemical), продукти Vitec (Avista), Genesol (Genesys) та ін.	Антискаланти, антинакипни, диспергатори, інгібітори корозії	[46—48]

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ ФОУЛИНГА МЕМБРАН ОБРАТНОГО ОСМОСА И ПУТИ ИХ ОПТИМАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Е. А. Орестов, Т. Е. Митченко

Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев

e-mail: e.orestov@gmail.com

В статье приведен обзор фосфонатных соединений и полимерных производных акриловой кислоты с различными функциональными группами — двух основных классов современных ингибиторов образования фоулинга мембранных элементов обратного осмоса, используемых в процессах водоподготовки. Приведены краткие характеристики различных видов фоулинга — коллоидного, органического, неорганического и биофоулинга, особое внимание уделено физико-химическим основам процесса образования кристаллов малорастворимых солей из перенасыщенных растворов и отложению этих кристаллов на поверхности мембраны (явление скейлинга), а также факторам, которые влияют на скейлинг. Рассмотрены основные механизмы действия ингибиторов различных классов — пороговый эффект, эффект деформации и эффект диспергирования. Проанализированы физико-химические факторы, определяющие эффективность действия ингибиторов по механизму порогового эффекта. Приведен перечень основных представителей фосфонатных и полимерных реагентов, особенности, спектр и принцип действия, преимущества и недостатки каждого, а также указаны основные современные коммерческие антискаланты, изготавливаемые с применением этих реагентов. Представлена информация о формах и способах применения современных антискалантных реагентов, в частности, с использованием в качестве носителей реагентов различных фильтрующих материалов, прежде всего, ионообменных смол.

Ключевые слова: фоулинг, пороговый эффект, фосфонаты, полиакрилаты, обратный осмос.

PHYSICAL AND CHEMICAL PRINCIPLES OF ACTION OF REVERSE OSMOSIS MEMBRANE FOULING INHIBITORS AND METHODS OF OPTIMAL USAGE THEREOF

E. Orestov, T. Mitchenko

National technical university of Ukraine “KPI”, Kyiv, Ukraine

e-mail: e.orestov@gmail.com

The article provides an overview of the two major classes of modern inhibitors of reverse osmosis membrane element fouling used in water treatment processes, namely the phosphonate compounds and polymer acrylic acid derivatives with different functional groups. The brief characteristics of different types of fouling — colloidal, organic, inorganic and biofouling are given. Special attention is paid to physical and chemical principles of the formation of crystals of sparingly soluble salts from supersaturated solutions and the deposition of these crystals on the surface of the membrane (the phenomenon of scaling), and the factors that affect the scaling. The main mechanisms of action of inhibitors of various classes — threshold effect, effect of deformation and effect of dispersion are described. Physical and chemical factors that determine the effectiveness of the threshold effect inhibitors are analyzed. A list of the main representatives of phosphonate and polymeric reagents, range and principle of action, advantages and disadvantages of each are given, and main modern commercial antiscalants produced with the use of these reagents are mentioned. The information on the forms and methods of application of modern antiscalant reagents is given with focus on use of different filter materials, primarily ion exchange resins, as carriers of antiscalant chemicals.

Keywords: fouling, threshold effect, phosphonates, polyacrylates, reverse osmosis.

Список літератури:

1. *Первов А. Г.* Влияние биологического загрязнения на работу обратноосмотических и ультрафильтрационных мембранных элементов / А. Г. Первов, А. П. Андрианов, Э. А. Телитченко // Мембраны. Серия «Критические технологии». — 2004. — № 1. — С. 3—18.
2. *Flemming H. C.* Biofouling on membranes — a microbiological approach / H. C. Flemming G. Schaule // Desalination. — 1988. — Vol. 70, № 1/3. — P. 95—119.
3. *Zhu X.* Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanisms / X. Zhu, M. Elimelech // Environmental science & technology. — 1997. — Vol. 31, № 12. — P. 3654 — 3662.
4. *Williams Michael E.* A Brief Review of Reverse Osmosis Membrane Technology / Michael E. Williams // EET Corporation and Williams Engineering Services Company, Inc. — 2003.
5. *Митченко Т. Е.* Основные пути повышения эффективности удаления гуминовых веществ из воды методом ультрафильтрации / Т. Е. Митченко, Е. М. Светлейшая // Вода та водоочисні технології. Науково-технічні вісті. — 2011. — № 3. — С. 16—31.
6. *Zularisam A. W.* Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review / A. W. Zularisam, A. F. Ismail, R. Salim // Environmental Engineering. — 2006. — Vol. 194. — P. 211—231.
7. *Перминова И. В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот : дис. ... д-ра. хим. наук / Ирина Васильевна Перминова ; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. — М., 2000. — 359 с.
8. *Gloede M.* Physical aspects of membrane scaling / M. Gloede, T. Melin // Desalination. — 2008. — Vol. 224, № 1. — P. 71—75.
9. *Sheikholeslami R.* Assessment of the scaling potential for sparingly soluble salts in RO and NF units / R. Sheikholeslami // Desalination. — 2004. — Vol. 167. — P. 247—256.
10. *Брик М. Т.* Энциклопедія мембран / М. Т. Брик. — К. : Видавничий дім «КМ Академія», 2005. — Т. 1. — 665 с.
11. *Дытнерский Ю. И.* Баромембранные процессы: Теория и расчет / Ю. И. Дытнерский. — М. : Химия, 1986. — 272 с.
12. *Запольский А. К.* Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод : підручник / А. К. Запольский, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін. — К. : Лібра, 2000. — 552 с.
13. *Рябчиков Б. Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е. Рябчиков. — М. : ДеЛи принт, 2004. — 328 с.
14. *Bhattacharya S.* Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes / S. Bhattacharya, S. T. Hwang // Journal of membrane science. — 1997. — Vol. 132, № 1. — P. 73—90.
15. *Современная кристаллография.* Т. 3. Образование кристаллов / Х. С. Багдасаров, Л. Н. Гиваргизов, Е. И. Демьянец, В. А. Кузнецов и др. — М. : Наука, 1980. — 401 с.
16. *Кнорре Д. Г.* Физическая химия / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. — Л. : Высшая школа, 1990. — 416 с.
17. *Glynn P. D.* Solid-solution aqueous-solution equilibria: thermodynamic theory and representation / P. D. Glynn, E. J. Reardon // American Journal of Science. — 1990. — Vol. 290, № 2. — P. 164.
18. *Kashchiev D.* Nucleation: basic theory with applications / D. Kashchiev. — Butterworth-Heinemann, 2000.
19. *Morphometry* characterization of sulfate dihydrate (gypsum) scale on reverse osmosis membranes / W. Y. Shih, A. Rahardianto, R. W. Lee, Y. Cohen // Journal of membrane science. — 2005. — Vol. 252, № 1/2. — P. 253—263.
20. *Чаусов Ф. Ф.* Ингибирование роста кристаллов солей щелочноземельных металлов в водных растворах : теория и технические приложения : дис. ... канд. хим. наук / Федор Федорович Чаусов ; Удмуртский гос. ун-т. — Ижевск, 2005. — 163 с.

21. *Ferguson R. J.* Modeling Scale Formation and Optimizing Scale Inhibitor Dosages In Membrane Systems / R. J. Ferguson, B. R. Ferguson, R. F. Stancavage / AWWA Membrane Technology Conference. — 2011.
22. *Чаусов Ф. Ф.* Модель влияния адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из слабо пересыщенных растворов / Ф. Ф. Чаусов // Теоретические основы химической технологии. — 2008. — Т. 42, № 2. — С. 189—197.
23. *Чаусов Ф. Ф.* Новый способ защиты теплотехнического оборудования от накипеобразования / Ф. Ф. Чаусов, И. С. Казанцева // Экология. — 2007. — № 9. — С. 7—11.
24. *Demadis K. D.* Metal-phosphonate chemistry: Synthesis, crystal structure of calcium-amino tris(methylene phosphonate) and inhibition of CaCO₃ crystal growth / K. D. Demadis, S. D. Katarachia // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. — 2004. — Vol. 179, № 3. — P. 627—648.
25. *Mechanisms of mineral scale inhibition* / M. B. Tomson, G. Fu, M. A. Watson, A. T. Kan // International Symposium on Oilfield Scale. — 2002.
26. *A new approach to inhibitor squeeze design* / A. T. Kan, G. Fu, M. Al-Thubaiti et al. // SPE International symposium on oilfield chemistry. Houston. — 2003. — P. 86.
27. *Исследования в области физико-химических свойств органофосфонатов и их применение в промышленности* / Б. Н. Дрикер, С. В. Смирнов, Н. В. Цирульникова и др. // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования. — М. : ГосНИИ «ИРЕА». — 2003. — С. 6—10.
28. *Chesters S. P.* Innovations in the inhibition and cleaning of reverse osmosis membrane scaling and fouling / S. P. Chesters // Desalination. — 2009. — Vol. 238, № 1/3. — P. 22—29.
29. *Рудакова Г. Я.* Теория и практика применения комплексонов в энергетике / Г. Я. Рудакова, В. Е. Ларченко, Н. В. Цирульникова // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования. — М. : ГосНИИ «ИРЕА». — 2003. — С. 11—19.
30. *Inorganic foulants in membrane systems: chemical control strategies and the contribution of «green chemistry»* / K. D. Demadis, E. Neofotistou, E. Mavredaki et al. // Desalination. — 2005. — Vol. 179 (Nov. 2004). — P. 281—295.
31. *Черкасов С. В.* Обратный осмос. Теория и практика применения ингибиторов / С. В. Чаусов. — Режим доступа: http://wwtec.ru/index.php?id=235_ — Название с экрана.
32. *Neofotistou E.* Use of antiscalants for mitigation of silica (SiO₂) fouling and deposition: fundamentals and applications in desalination systems / E. Neofotistou, K. D. Demadis // Desalination. — 2004. — Vol. 167. — P. 257—272.
33. *Klepetsanis P. G.* Calcium carbonate and calcium phosphate scale formation and inhibition at elevated temperature / P. G. Klepetsanis, Koutsoukos P. G., Z. Amjad // Advanced on crystal growth inhibitor technologies / ed. by Z. Amjad. — N.-Y : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. — P. 139 — 149.
34. *Gill J. S.* A novel inhibitor for scale control in water desalination / J. S. Gill // Desalination. — 1999. — Vol. 124, № 1/3. — P. 43—50.
35. *Федоренко В. И.* Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса / В. И. Федоренко // Мембраны. Серия «Критические технологии». — 2003. — № 2. — P. 23—30.
36. *ГОСТ 12.1.007-76.* Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. — Дата введения 1977—01—01. — М. : Изд-во стандартов, 2010. — 7 с.
37. *Нестеренко С. В.* Технология обработки подпиточной воды для предотвращения процессов коррозии и накипеобразования на теплообменных поверхностях / С. В. Нестеренко // Коммунальное хозяйство городов. — 2008. — № 84. — С. 190—194.
38. *Electrostatic potential on antiscalants modified CaCO₃ surface: A molecular simulation study* / P. Q. Yuan, N. Kong, Z. M. Cheng, R. Semiat // Desalination. — 2009. — Vol. 238, № 1/3. — P. 246—256.

39. *Xiaojuan T.* Approach to the application of PAPEMP to the improvement of concentration ratio [J] / T. Xiaojuan // *Industrial Water Treatment*. — 2004. — Vol. 8. — P. 1—10.
40. *Краснов М. С.* О практическом использовании ингибитора осадкообразования Амината — К / М. С. Краснов, В. В. Быков, А. В. Аникеев // *Энергосбережение и водоподготовка*. — 2007. — № 6. — С. 8—13.
41. *Investigation of CaCO₃ scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP* / Yongming Tang, W. Yang, X. Yin et al. // *Desalination*. — 2008. — Vol. 228, № 1. — P. 55—60.
42. *Tomson M. B.* Acid/base and metal complex solution chemistry of the polyphosphonate DTPMP versus temperature and ionic strength / M. B. Tomson, A. T. Kan, J. E. Oddo // *Langmuir*. — 1994. — Vol. 10, № 5. — P. 1442—1449.
43. *Control placement of scale inhibitors in the formation with stable Ca-DTPMP nanoparticle suspension and its transport in porous medium* / D. Shen, P. Zhang, A. Kan et al. // *SPE International Oilfield Scale Conference*. — 2008.
44. *Demadis K. D.* Chemistry of Organophosphonate Scale Growth inhibitors: Physicochemical Aspects of 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylate (PBTC) And Its Effect on CaCO₃ Crystal Growth / K. D. Demadis, P. Lykoudis // *Bioinorganic chemistry and applications*. — 2005. — Vol. 3, № 3/4. — P. 135—149.
45. *Amjad Z.* Scale inhibition in desalination applications: an overview / Z. Amjad // *Corrosion* 96. — 1996.
46. *Technical Data Sheet. ACUMER 3100.* — Mode of access: <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiterature/dho8a/0901b803808a/831.pdf>. — Title from screen.
47. *Technical Data Sheet. ACUMER 1000.* — Mode of access: <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiterature/dho8a/09016803808a6ae8.pdf>. — Title from screen.
48. *Pat. EP0481668 A1 USA, C02F 5/00, C07F 9/38, C08F 220/04, C08F 220/56, C02F 5/10, C02F 5/14, C02F 5/12.* Multifunctional scale inhibitors / B. Bendiksen, L. J. Persinski, R. J. Schaper ; Applicant: Calgon Corporation. — 22—04—1992. — 8 p.
49. *VITEC® 3000 NSF MATERIAL SAFETY DATA SHEET.* — Mode of access: <http://www.avistatech.com/productsmsds.htm>. — Title from screen.
50. *Antiscalant selection: Selecting an effective solution.* — Mode of access: <http://www.genesysro.com/membrane-antiscalant-chemicals.php>. — Title from screen.
51. *Реагенты JurbySoft для установок обратного осмоса.* — Режим доступа: <http://www.vodasystem.net/reagenty-jurbysoft>. — Название с экрана.
52. *Pat. EP0267597 A3 USA, C02F 5/08, C02F 5/00, C02F 5/10, C02F 5/14, C02F 5/12.* Calcium phosphonate scale inhibition / Amjad Z., Masler W. F.; Applicant: The B.F. Goodrich Company. — 1989—03—08. — 8 p.
53. *Kelle Zeiher E. H.* Novel antiscalant dosing control / E. H. Kelle Zeiher, B. Ho, K. D. Williams // *Desalination*. — 2003. — Vol. 157, № 1. — P. 209—216.
54. *Пат. 68727 Україна, МПК⁷ C02F 1/64, C23F 11/10.* Композиція для інгібування корозії та солевідкладень / Івонін М. В., Заволокін В. І., Шукайло Б. М. — № 2003109227; 15.01.2007, бюл. № 1. — 5 с.
55. *Пат. 80665 Україна, МПК⁷ B01J 20/22, B01J 20/30.* Аніоніт, спосіб його одержання та наповнювач картриджів фільтрів / Шукайло Б. М., Івонін М. В., Заволокін В. І. — № u200603590; 10.10.2007, бюл. № 16. — 6 с.
56. *Orestov E.* Sorptive extraction of antiscalants from reverse osmosis waste and prospects of their reuse / E. Orestov, T. Mitchenko // *Sixteenth International Water Technology Conference : abstract booklet*. — Istanbul, Turkey : 2012. — P. 167—168.
57. *Заявка Україна.* Засіб для стабілізаційної обробки води, спосіб одержання такого засобу, наповнювач картриджів фільтрів, що містить цей засіб та спосіб обробки води на мембранах зворотного осмосу з використанням вказаного засобу / Мітченко Т. Є., Малецький З. В., Орестов Є. О., Шевчук О. А. — № a201209336 ; заявл. 30.07.2012.