Строительство / Construction

Научная статья УДК 628.32 EDN: PXEBAO

DOI: 10.21285/2227-2917-2025-3-477-500



Новая технология сокращения и утилизации концентратов установок обратного осмоса путем создания условий для кристаллизации малорастворимых солей в каналах аппаратов

А.Г. Первов¹, Д.В. Спицов^{2⊠}, М.И. Саид Ахмад³

^{1,2,3}Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

Аннотация. Образование осадков малорастворимых солей на мембранах и сброс концентрата всегда были проблемами для разработки и усовершенствования установок обратного осмоса. Отложения также являются основной причиной, которая не позволяет увеличить извлечение и сократить сброс концентрата, поскольку образование труднорастворимых солей из-за пересыщения отрицательно влияет на производительность мембраны. В статье представлены результаты исследований, основанные на изучении теории образования отложений и кристаллизации, которые позволяют обеспечить эффективный контроль за образованием и ростом кристаллов. В результате была разработана новая технология, которая позволяет сократить расход концентрата в 20-100 раз без образования отложений малорастворимых солей на мембранах и без применения реагентов. Карбонат кальция и сульфат кальция осаждаются без использования реагентного умягчения за счет создания пересыщения благодаря концентрированию исходной воды в каналах аппаратов. Такая безреагентная технология разработана при помощи нанофильтрационных мембран с низкой селективностью. Представлены результаты экспериментов, которые демонстрируют условия, необходимые для начала процесса зародышеобразования в потоке концентрата, и позволяют определить скорости зародышеобразования и роста кристаллов. Представлены примеры применения новой технологии для опреснения подземных и морских вод. Технология позволяет не только сократить сброс концентрата, но и разделить его на ряд концентрированных растворов. Приведено экономическое сравнение новой разработанной технологии, используемое при обработке подземных вод.

Ключевые слова: обратный осмос, нанофильтрация, очистка сточных вод, схемы очистки воды с применением мембран, осадкообразование на мембранах

Для цитирования: Первов А.Г., Спицов Д.В., Саид Ахмад М.И. Новая технология сокращения и утилизации концентратов установок обратного осмоса путем создания условий для кристаллизации малорастворимых солей в каналах аппаратов // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2025. Т. 15. № 3. С. 477–500. https://doi.org/10.21285/2227-2917-2025-3-477-500. EDN: PXEBAO.

Original article

A new technology for reducing and disposing of concentrates from reverse osmosis plants by creating conditions for the crystallization of insoluble salts in the channels of the devices

Alexei G. Pervov¹, Dmitriy V. Spitsov²™, Murat I. Saeed Ahmad³

^{1,2,3}Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia

Abstract. Precipitation of poorly soluble salts on membranes and discharge of concentrate have always been problems for the development and improvement of reverse osmosis plants. Deposits are also the main reason that prevents increased extraction and reduced discharge of concentrate, since the formation of insoluble salts due to supersaturation negatively affects the membrane performance.

© Первов А.Г., Спицов Д.В., Саид Ахмад М.И., 2025

The article presents the results of research based on the study of the theory of sedimentation and crystallization, which make it possible to ensure effective control over the formation and growth of crystals. As a result, a new technology has been developed that makes it possible to reduce concentrate consumption by 20-100 times without the formation of deposits of insoluble salts on membranes and without the use of reagents. Calcium carbonate and calcium sulfate are precipitated without the use of a softening reagent due to the creation of supersaturation due to the concentration of source water in the channels of the apparatus. This non-reactive technology has been developed using nanofiltration membranes with low selectivity. The results of experiments are presented, which demonstrate the conditions necessary for the start of the nucleation process in the concentrate stream, and allow us to determine the rates of nucleation and crystal growth. The application of a new technology for desalination of groundwater and marine waters is presented. The technology allows not only to reduce the discharge of concentrate, but also to divide it into a number of concentrated solutions. An economic comparison of the newly developed technology used in groundwater treatment is given.

Keywords: reverse osmosis, nanofiltration, wastewater treatment, water purification schemes using membranes, sedimentation on membranes

For citation: Pervov A.G., Spitsov D.V., Saeed Ahmad M.I. A new technology for reducing and disposing of concentrates from reverse osmosis plants by creating conditions for the crystallization of insoluble salts in the channels of the devices. *Proceedings of Universities. Investment. Construction. Real estate.* 2025;15(3):477-500. (In Russ.). https://doi.org/10.21285/2227-2917-2025-3-477-500. EDN: PXEBAO.

ВВЕДЕНИЕ

Начало этого исследования относится ко времени, когда обратный осмос (ОО) и мембранные технологии только начинали развиваться. В то время основными задачами исследований были две проблемы: образование кристаллических отложений и наличие концентрированных сбросов. Эти два основных недостатка всегда делали ОО неконкурентоспособным в производстве питьевой воды. Образование отложений также является основной причиной, которая не позволяет сократить сброс концентрата, поскольку образование малорастворимых солей вследствие концентрирования и пересыщения ведет к снижению производительности мембран.

Поскольку опасность осадкообразования не позволяет сократить расход концентрата, исследование было сосредоточено на изучении теории образования осадков малорастворимых в воде солей и вопросах кристаллизации, которые могут обеспечить эффективный контроль за образованием и ростом кристаллов. В данной статье описываются основные этапы длительного исследования, направленного на предотвращение образования осадков сульфата и карбоната кальция, а также возможности сокращения, ликвидации и утилизации сбросов концентрата водоочистных мембранных установок, используемых для обессоливания подземных и морских вод [1].

Сегодня многие установки ОО успешно используются в практике производства питьевой воды для опреснения солоноватых подземных

и морских вод. Стоит отметить, что существует проблема контроля осадкообразования, что отражается в высоких эксплуатационных расходах на закупку электроэнергии и реагентов, а также на сброс сточных вод. Результаты исследований, приведенных в данной статье, предлагают новое решение, которое обеспечивает радикальное снижение концентрата за счет осаждения избыточного кальция в виде карбоната кальция и сульфата кальция и гарантируют работу без реагентов.

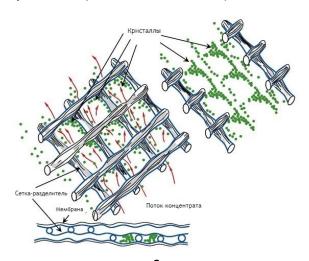
Технология является результатом использования нанофильтрационных мембран с низкой селективностью (НФ) и знаний основных законов теории процесса кристаллизации:

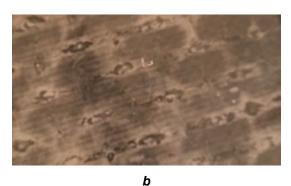
- применение низкоселективных нанофильтрационных мембран для достижения высокой величины общего концентрата (рассола);
- разработка рулонных мембранных аппаратов с открытым каналом;
- теория кристаллизации и образование кристаллов.

В статье описываются основные этапы исследования механизма осаждения малорастворимых солей в мембранных каналах и влияния на этот процесс пересыщения [2–5]. Связь между степенью пересыщения, эффективностью ингибитора, скоростью зародышеобразования и размерами кристаллов играет важную роль в понимании того, как контролировать зародышеобразование и рост кристаллов. Эта зависимость легла в основу разработки технологии для контроля образования

кристаллов, условий роста и осаждения кристаллов в потоке концентрата и реакторах осаждения/седиментации осадка. Для кристаллов осадка важно знать соотношение между размером зародышей и скоростью их роста, чтобы обеспечить быстрый рост и осаждение. Были исследованы основные параметры процесса: скорости зародышеобразования и роста, пересыщение и влияние ингибитора. Образование отложений является одной из основных причин, по которой не было достигнуто высоких показателей восстановления в ОО, поскольку повышенное пересыщение и осаждение труднорастворимых солей резко ухудшают производительность мембраны [6, 7]. Хорошо известным традиционным решением для радикального снижения осадкообразования является нулевой сброс концентрата (Zero Liquid Discharge), процесс, использующий полное удаление ионов кальция из исходной воды или концентрата [3].

Известно, что интенсивность образование карбонатных отложений на мембранах во многом зависит от гидравлических условий и конструкции мембранного канала [1]. Наличие застойных зон и неравномерное распределение потока по поверхности мембраны приводят к развитию концентрационной поляризации. Трубчатые мембранные модули, а также устройства фильтр-прессного типа, обычно демонстрируют меньшую тенденцию к образованию осадков, чем рулонные мембранные элементы. Это объясняется наличием в мембранных каналах сетки-турбулизатора, которая является ловушкой для частиц и увеличивает гидравлическое сопротивление (рис. 1).





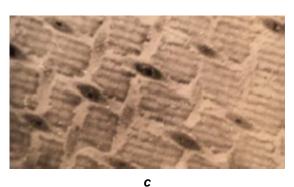


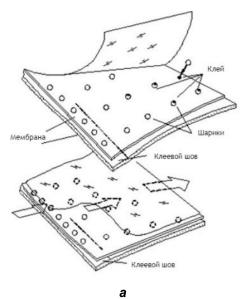
Рис. 1. Образование застойных зон в мембранном канале рулонных мембранных аппаратов: а — образование застойных зон в местах соприкосновения сетки-разделителя с поверхностью мембраны; b — поверхность мембраны в начале процесса образования отложений, образовавшиеся зародыши оседают на поверхности мембраны; с — поверхность мембраны, покрытая кристаллами карбоната кальция, в узлах сетки-разделителя видны скопления кристаллов

Fig. 1. Formation of dead areas in membrane channel of spiral wound module: a – formation of dead areas in the spots where the spacer mesh touches the membrane surface; b – membrane surface at the beginning of scaling process: the formed nuclei settle on the membrane surface; c – membrane surface covered by calcium carbonate crystals: clusters of crystals are visible in the spacer nodes

Поэтому первым шагом в исследовании стала разработка рулонного мембранного элемента с каналом, в котором исключено образование застойных зон и минимизировано их влияние на производительность мембраны. В результате была разработана и внедрена в практику новая конструкция открытого канала [7]. Эксплуатация новых аппаратов показала, что они менее чувствительны к образованию отложений. Также было продемонстрировано снижение расхода ингибиторов и моющих растворов (рис. 2). Внедрение модулей с открытым каналом также позволило достичь высоких показателей по кратности концентрирования исходной воды в аппаратах и снижению расходов концентратов (рис. 3). Новые мембранные установки оснащены дополнительным блоком, который содержит модули с открытым каналом, используемые для снижения расхода концентрата. Модули с открытым каналом изготавливаются с использованием нанофильтрационных мембран с низкой селективностью, которые обеспечивают большую устойчивость к образованию кристаллических отложений. Пермеат этих модулей возвращается обратно на вход в установку,

так как его ионный состав и величина общего солесодержания приближаются к показателям исходной воды. Таким образом, расход концентрата снижается. На рис. 4 показаны мембранные установки ОО и дополнительные блоки, в которых используются нанофильтрационные мембраны 4040 с открытыми каналами. Дальнейшее снижение потока концентрата требует удаления кальция, так как в мембранном канале ожидается спонтанное образование кристаллов (зародышеобразование) из пересыщенного раствора концентрата. Технология была разработана с использованием реактора, в который подавался концентрат [8, 9] и добавлялись затравочные кристаллы (рис. 5).

Затравочные кристаллы получали путем добавления щелочи к концентрату – аналогично процессу реагентного умягчения. Затравочные кристаллы помещались в реактор и росли за счет пересыщения, достигаемого в циркулирующем потоке концентрата. Последняя стадия работала в режиме циркуляции, где концентрация кальция непрерывно росла, а избыточный кальций потреблялся растущими кристаллами [2, 9].



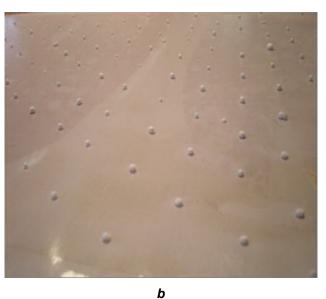


Рис. 2. Принципы построения и работы мембранного элемента с открытым каналом: а – поток концентрата в открытом канале, образованном пластиковыми шариками, приклеенными к мембране; b – фотография мембраны с приклеенными шариками Fig. 2. Principles of construction and operation of the open channel: a – concentrate flow in an open channel formed by plastic balls glued to the membrane; b - photograph of the membrane with glued

Последней разработкой, которая позволила достичь того же эффекта, что и технология нулевого сброса, стало инициирование и образование затравочных кристаллов в потоке путем поддержания уровня пересыщения, достаточного для начала зародышеобразования. Трудность состояла в том, что чем выше пересыщение, тем мельче кристаллы, образующиеся при гомогенном зародышеобразовании в потоке [1].

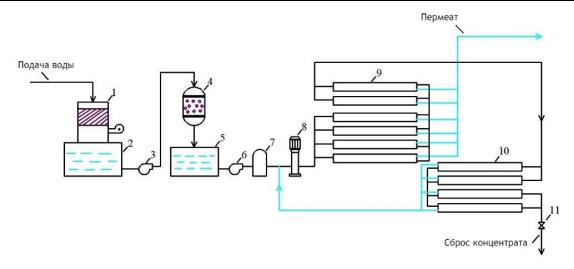


Рис. 3. Схема обратноосмотической мембранной установки для достижения высоких показателей извлечения: 1 — аэрационная колонна; 2 — емкость для сбора аэрированной воды; 3 — питательный насос; 4 — гранулированный скорый фильтр; 5 — емкость для сбора осветленной воды; 6 — подкачивающий насос; 7 — картриджный предфильтр; 8 — насос высокого давления; 9 — мембраны обратного осмоса на первой ступени; 10 — модули открытого канала второй ступени с нанофильтрационными мембранами; 11 — клапан регулирования давления

Fig. 3. Schematic diagram of a reverse osmosis membrane unit for achieving high extraction rates:
1 – aeration column; 2 – aerated water collection tank; 3 – feed pump; 4 – granular rapid filter;
5 – clarified water collection tank; 6 – booster pump; 7 – cartridge prefilter; 8 – high-pressure pump;
9 – first-stage reverse osmosis membranes; 10 – second-stage open channel modules with
nanofiltration membranes; 11 – pressure regulating valve





Puc. 4. Мембранные установки, оснащенные мембранами обратного осмоса 8040 и модулями открытого канала 4040 для снижения расхода концентрата и повышения извлечения Fig. 4. Membrane units equipped with 8040 reverse osmosis membranes and 4040 open channel modules to reduce concentrate consumption and increase recovery

Использование ингибиторов также усложняет образование затравочных кристаллов в потоке концентрата [7, 10–12]. Кристаллам малого размера требуется очень много времени для роста и осаждения. Решение было найдено благодаря внедрению модулей с открытыми каналами, которые позволяют осаждаться взвешенным частицам и кристаллам без увеличения сопротивления потоку из-за накопления загрязняющих веществ. Этого

можно достичь, в отличие от обычных мембранных аппаратов рулонной конструкции, где сетка-турбулизатор улавливает взвешенные частицы, увеличивающие сопротивление потоку. На рис. 6 показаны кристаллы карбоната кальция, образующиеся в потоке концентрата, и кристаллы, удаленные из мембранного канала с применением гидравлической промывки, после их образования и кратковременного роста.

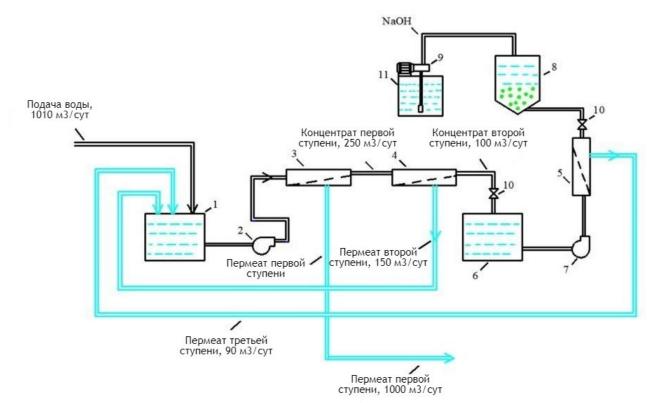


Рис. 5. Технологическая схема новой предлагаемой технологии снижения расхода концентрата с использованием реактора с затравочными кристаллами:

1 — бак исходной воды; 2 — насос высокого давления; 3 — обратноосмотические мембраны первой ступени; 4 — мембрана NF второй ступени для снижения расхода концентрата;

5 — модуль открытого канала третьей ступени с мембранами NF; 6 — емкость для сбора концентрата; 7 — насос третьей ступени; 8 — затравочный реактор для осаждения карбоната кальция; 9 — насос-дозатор каустика; 10 — емкость с каустиком;

11 — клапан регулирования давления

Fig. 5. Flow chart of the new proposed technology for reducing concentrate consumption using a reactor with seed crystals: 1 – feed water tank; 2 – high-pressure pump; 3 – reverse osmotic membranes of the first stage; 4 – second-stage NF membrane for reducing concentrate consumption; 5 – third-stage open channel module with NF membranes; 6 – concentrate collection tank; 7 – third-stage pump; 8 – seed reactor for calcium carbonate precipitation; 9 – caustic dosing pump; 10 – caustic tank; 11 – pressure regulating valve

МЕТОДЫ

Для создания условий, требующихся для начала процесса зародышеобразования, необходимо иметь экспериментальные данные, позволяющие определить уровень пересыщения.

Представлены экспериментальные результаты, которые оценивают значение пересыщения как произведение значений концентрации ионов кальция и сульфата, умноженное на значения их коэффициентов активности и деленное на значение произведения растворимости. Коэффициенты активности определялись как функция значений ионной силы.

Лабораторные эксперименты включали три серии испытаний:

- 1. Получение затравочных кристаллов. Зародышеобразование карбоната кальция в потоке и смывание кристаллов, их осаждение и рост в контакте.
- 2. Рост затравочных кристаллов в концентрате. Оценка скорости роста карбоната кальция при увеличении извлечения.
- 3. Осаждение сульфата кальция из концентрата после опреснения морской воды. Оценка условия пересыщения зародышеобразования. Оценка скорости роста сульфата кальция при увеличении извлечения. Эксперименты проводились с использованием лабораторной испытательной мембранной установки.

Схема работы мембранной испытательной установки представлена на рис. 7.

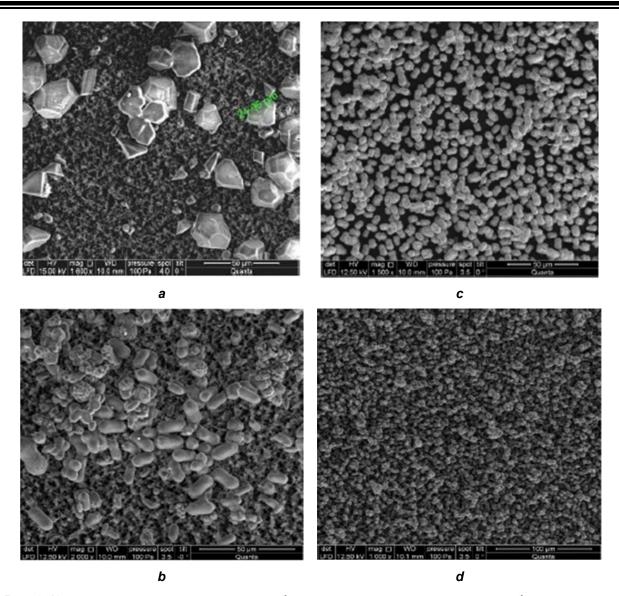


Рис. 6. Кристаллы, вымываемые из мембранного канала: а – кристаллы, образовавшиеся без добавления ингибитора; b – доза ингибитора 2 мг/дм 3 ; c – доза ингибитора 5 ppm; d – доза ингибитора 10 мг/ дм 3

Fig. 6. Crystals washed out of the membrane channel: a – crystals formed without adding antiscalant; b – antiscalant dose of 2 mg/dm^3 ; c – antiscalant dose of 5 ppm; d – antiscalant dose of 10 mg/dm^3

Работа испытательной установки осуществлялась в режиме рециркуляции. Исходная вода (подземные воды Московской области) помещалась в бак исходной воды, а затем насосом подавалась в мембранный модуль.

В мембранном модуле исходная вода разделялась на пермеат (вода, прошедшая через мембрану) и концентрат (вода, содержащая все отфильтрованные примеси). Объем бака составлял 50 л. Использовался роторный насос, обеспечивающий подачу 160–200 л в час при давлении 16 бар. Эксперименты по зародышеобразованию карбоната кальция проводились с использованием об-

разца грунтовых вод, отобранных в Московской области. Концентрация кальция в образце воды составила 4,6 мг-экв/дм³, а содержание щелочности — 6,1 мг-экв/дм³. Значение солесодержания составило 760 мг/дм³.

На первом этапе был получен концентрат ОО с использованием мембранного элемента 1812 BLN, который был помещен в сосуд под давлением для очистки исходной грунтовой воды.

В исходную воду добавляли реагент (Аминат-К). Доза антискаланта составляла 5 мг/дм³. Исходная вода поступала из емкости 1 в мембранный модуль с помощью насоса. Давление составляло 12 бар.

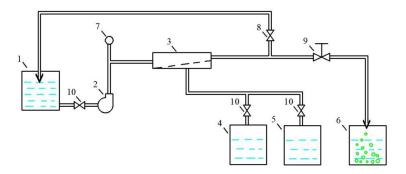


Рис. 7. Технологическая схема опытной установки: 1 – бак исходной воды; 2 – рабочий насос; 3 – мембранный аппарат; 4 – бак сбора пермеата (степень извлечения до 0,9); 5 – бак сбора пермеата (степень извлечения от 0,9 до 0,98); 6 – бак сбора концентрата после гидравлической промывки; 7 – манометр; 8 – регулирующий вентиль; 9 – кран сброса давления при гидравлической промывке; 10 – шаровые краны Fig. 7. Flow chart of the pilot plant: 1 – feed water tank; 2 – pump; 3 – membrane module; 4 – product water collection tank (extraction rate up to 0.9); 5 – product water collection tank (extraction rate from 0.9 to 0.98); 6 – wash water collection and crystal precipitation tank; 7 – pressure gauge; 8 – pressure control valve; 9 – wash valve; 10 – product water valves

Пермеат мембраны обратного осмоса собирался в резервуаре 3. Значение восстановления составило 80 %, что соответствовало начальному значению коэффициента уменьшения объема воды К, равному 5. Значения концентрации ионов и начального коэффициента уменьшения объема К определялись на протяжении всего цикла испытаний. Начальный коэффициент уменьшения объема К определяется как отношение количества исходной воды в резервуаре 1 в начале эксперимента к объему в резервуаре концентрата 1 в определенный момент эксперимента. Использовались мембранные элементы стандартной модели 1812. Элементы с низконапорными обратноосмотическими мембранами (модель BLN 1812, селективность по соли 95-96 %) и низкоселективными нанофильтрационными мембранами (модель 70 NE 1812, селективность по соли 70 %) были поставлены компанией Toray. Для отделения и осаждения сульфата кальция из морской воды была создана специально подготовленная имитация, соответствующая составу воды из Персидского залива, концентрированная с помощью обратноосмотических мембран до значения солесодержания 60 000 мг/дм³. Концентрация кальция составила 23 мг-экв/дм3, сульфата – 55 мг-экв/дм³, магния — 112 мг-экв/дм³, хлорида – 580 мг-экв/дм³, хлорида – 500 мг-экв/дм³. Концентрации кальция и магния определялись трилонометрическим методом.

концентрации сульфат-Определение ионов проводилось турбидиметрическим методом. Концентрации ионов натрия определялись методом атомной адсорбции, а сухой

остаток - весовым методом. Значения электропроводности, солесодержания и температуры определялись с помощью лабораторного кондуктометра модели Cond. 730 9WNW. Значения рН определялись с помощью лабораторного pH-метра HI 2215.

Фотографии кристаллов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) были сделаны во время тестовых запусков и роста кристаллов. Кристаллы образовывались из-за высокого пересыщения в транзитном потоке в мембранных каналах и частично осаждались на поверхности мембраны. К концу каждой серии экспериментов была организована процедура гидравлической промывки мембраны. Для начала промывки открывался клапан регулировки давления концентрата 10, после чего следовало быстрое падение давления и увеличение транзитного потока. Таким образом, образовавшиеся и осажденные мембранные кристаллы выносились концентратом в емкость для концентрата 4. Затем суспензию кристаллов после осаждения через мембранный микрофильтровали фильтр MFAS-OS-3. Затем осажденные кристаллы промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 50 °C. Затем кристаллы исследовали с помощью методов СЭМ. Использовался сканирующий электронный микроскоп с термоэмиссионным катодом Quanta 250 FEI Company, а затем дисперсия энергии (GENESIS APEX 2 EDS System с APOLLO X SDD EDAX). Микроскопические наблюдения проводились с использованием потенциометров 12,5 и 15 кВ в режиме низкого вакуума. Дальнейший анализ средних значе-

ний кристаллов и оценка общего количества осажденного кальция позволили разработать зависимости скорости зародышеобразования и роста кристаллов от пересыщения. Рост и снижение концентрации кальция в ходе эксперимента показаны на рис. 8а.

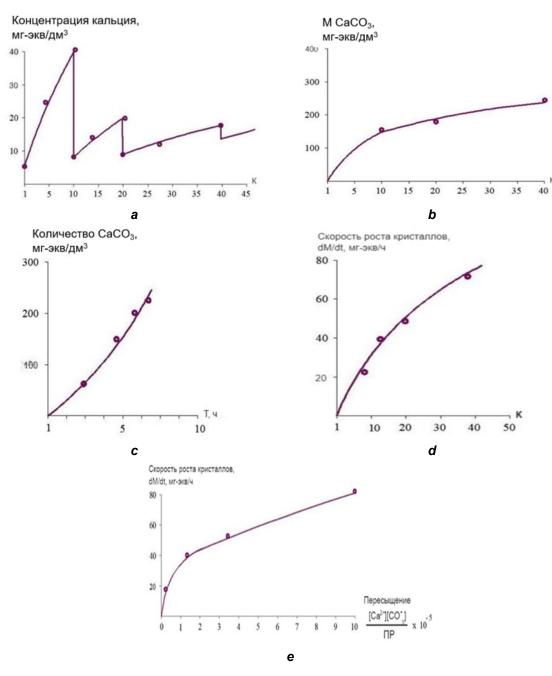


Рис. 8. Результаты экспериментов с образованием карбоната кальция в потоке концентрата. Оценка скоростей роста карбоната кальция: а — изменение концентрации ионов кальция в зависимости от значения K; b — масса накопленного карбоната кальция в зависимости от времени; d — рассчитанные значения скорости роста кристаллов в зависимости от значения скорости роста кристаллов в зависимости от значения K; е — значения скорости роста кристаллов в зависимости от пересыщения раствора карбонатом кальция

Fig. 8. Results of experiments with the formation of calcium carbonate in the concentrate flow. Estimation of the growth rates of calcium carbonate: a – change in the concentration of calcium ions depending on the K value; b – the mass of accumulated calcium carbonate depending on the K value; c – the mass of accumulated calcium carbonate depending on time; d – calculated values of the crystal growth rate depending on the K value; e – values of the crystal growth rate depending on the supersaturation of the solution with calcium carbonate

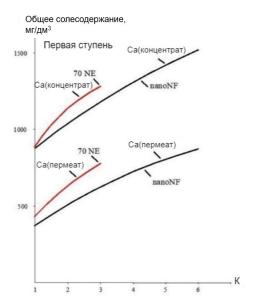
Эксперименты включали в себя концентрирование концентрата морской воды в режиме рециркуляции с использованием нанофильтрационных мембран с низкой задерживающей способностью [12–14]. В качестве исходной воды использовалась специально подготовленная имитация концентрата морской воды.

Основной целью использования нанофильтрационных мембран является их плохая задерживающая способность по отношению к одновалентным ионам, особенно при высоких значениях солесодержания, и их высокая задерживающая способность по отношению к двухвалентным ионам. Таким образом, становится возможным отделить ионы кальция, магния и сульфата от ионов натрия и хлорида, увеличить концентрацию ионов кальция и

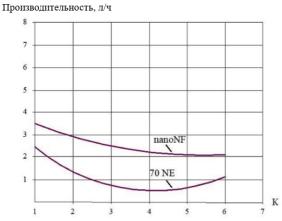
сульфата сверх значений их произведения растворимости. Была приготовлена имитация концентрата морской воды со значением солесодержания 60 000 мг/дм³. Имитационный раствор был помещен в резервуар исходной воды. Для обработки концентрата морской воды применялись мембраны 70 NE (Toray) и nanoNF (Membranium).

Целью использования двух типов мембран было сравнение их характеристик для выбора наиболее эффективной.

На рис. 9 показаны значения концентрации ионов кальция, магния, натрия, сульфата и хлорида как в концентрате, так и в пермеате, в ходе экспериментов с мембранами nanoNF и 70NE. Зависимости снижения производительности мембранных элементов от К представлены на рис. 10.



Puc. 9. Зависимости селективностей мембран 70NE и NanoNF по ионам кальция Fig. 9. Dependences of selectivity of 70NE and NanoNF membranes on calcium ions



Puc. 10. Зависимости снижения производительности мембранных элементов 70NE и NanoNF в процессе обработки концентрата на каждой ступени Fig. 10. Dependences of the decrease in the performance of membrane elements 70NE and NanoNF during concentrate processing at each stage

В сериях экспериментов было достигнуто сокращение объема исходной воды в шесть раз (K = 6). Концентрат после обработки собирался в бак.

Концентрат обрабатывался на установке: обработка производилась в циркуляционном режиме, объем был сокращен до 2,5 л (что соответствует значению K = 8).

В процессе увеличения значения с 6 до 8 в циркулирующем растворе наблюдалась опалесценция. При достижении значения К = 8 проводилась промывка со сбросом давления, в результате которой с поверхности мембран срывались образованные в потоке и осажденные кристаллы. Попадая в раствор с зародышевыми кристаллами, дополнительно удаленные с мембран кристаллы действуют как кристаллы затравки, вызывая быстрый рост и укрупнение кристаллов, а также их быстрое осаждение.

Осадок сульфата кальция осаждался в течение 15 мин на дно бака. После этого раствор из бака декантировался.

Далее циркуляционные эксперименты повторялись: из раствора удалялся пермеат в количестве 0.3-0.4 л, благодаря чему объем раствора концентрата был сокращен до значения V=2 л, что соответствовало значению K=10.

После достижения K = 10 в объем концентрата снова добавлялся осадок кристаллов затравки и проводилась промывка со сбросом давления.

После осаждения и отделения кристаллов затравки полученный раствор концентрата представлял собой смесь солей — хлорида натрия и сульфата натрия.

На рис. 11 показаны зависимости концентраций ионов кальция, магния, натрия, а также сульфат-ионов и хлорид-ионов от значений К во время проведения экспериментов по осаждению гипса из раствора.

Видны снижения концентраций кальцийионов и сульфат-ионов при концентрировании, что говорит о росте кристаллов в аппарате при концентрировании раствора.

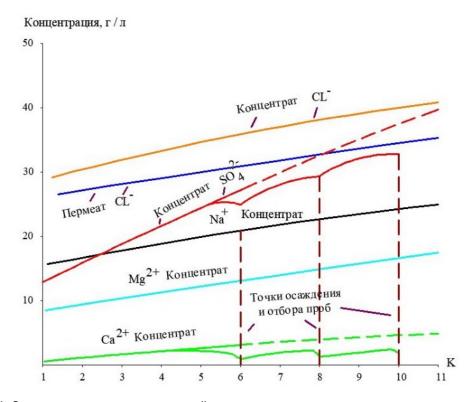


Рис. 11. Зависимости концентраций ионов кальция, магния, натрия, хлорид-ионов и сульфат-ионов от К в процессе проведения экспериментов по осаждению гипса из концентрата

Fig. 11. Dependences of the concentrations of calcium, magnesium, sodium, chloride and sulfate ions on the value of the coefficient K during experiments on circulation, conductivity and deposition of calcium sulfate

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 8 показаны основные этапы оценки скорости роста кристаллов карбоната кальция

как функции пересыщения. Для оценки скорости роста кристаллов количество карбоната кальция оценивалось на разных этапах про-

мывки и осаждения: K = 10, K = 20, K = 40 (рис. 8b). Затем, предполагая, что периоды времени, необходимые для достижения значений К, равны 10, 20 и 40, можно построить графическую зависимость от количества карбоната кальция в ходе эксперимента (рис. 8с). Результаты определения значений производных этой функции в различные моменты, соответствующие значениям К, достигнутыми в ходе испытания, дают зависимость скорости роста кристаллов от значений К (рис. 8d). И, наконец, можно построить зависимость скорости роста кристаллов от значений пересыщения (рис. 8е).

Значения пересыщения, соответствующие составу концентрата при различных значениях К, определялись с использованием данных, представленных в табл. 1. (рис. 12).

Для оценки скорости зародышеобразования в потоке концентрата в зависимости от пересыщения был определен средний размер кристаллов, смываемых с мембранного канала при определенном значении К, затем изучены объем и масса одного кристалла и, наконец, оценено образование кристаллов (скорость зародышеобразования) как скорость роста карбоната кальция (как отношение скорости роста карбоната кальция к массе одного кристалла).

Результаты оценки скорости зародышеобразования кристаллов и обнаруженный размер кристаллов, смываемых с модуля, в зависимости от значения пересыщения, показаны на рис. 13 (а и b).

Различные размеры кристаллов связаны с условиями их образования в присутствии ингибиторов [1, 15-17]. Чем сильнее и эффективнее ингибитор, тем выше значение пересыщения, необходимое для начала гомогенного зародышеобразования [1, 19, 20]. Это было исследовано в [1] и подтверждено фотографиями.

В проведенных экспериментах дозы ингибитора составляли 2, 5 и 10 мг/ дм³. Это влияло на коэффициенты пересыщения и скорости зародышеобразования, а также на размеры кристаллов, вымываемых из мембранного мо-

Таблица 1. Оценка коэффициентов пересыщения при различных значениях К и скоростях зародышеобразования

Table 1. Estimation of supersaturation coefficients for different values of K and nucleation rates

Nº	К	Са, мг-экв/ дм ³	HCO ₃ , мг-экв/ дм ³	рН	Солесодержание, мг/дм ³	ПР, (мг-экв/ дм³)²	CO ₃ /HCO ₃	CO ₃ , мг-экв/ дм ³	Пересыщение: [Ca]·[SO ₃] ПР	К	Средний размер кристаллов, мкм	Доза ингибитора, мг/ дм³	Масса кристалла, кг
1	1	4,5	2	7,3	200		0,01	0,02	20	_	-	-	_
2	2	8	3,2	7,6	380	E 22.40-	0,015	0,04	100	_	_	-	_
3	3	12	6	7,9	520	5.22·10 ⁻	0,018	0,1	200	-	_	ı	_
4	4	18	7,4	8	1		0,02	0,14	540	-	ı	ı	_
5	5	20	9	8,2	650		0,03	_	1000	_	_	-	_
6	15	40	40	9	4600	_	0,3	12	1,2·10 ⁵	1	7	1	35·10 ⁻¹⁷
7	20	70	60	9,2	5700	_	0,4	24	$3,3\cdot10^{5}$	1,5	5	3	12,5·10 ⁻¹⁷
8	30	100	80	9,3	7300	_	0,5	40	7,8.105	2	3	5	2,7·10 ⁻¹⁷

Как видно из табл. 2, в результате проведения эксперимента по разделению ионов, получены растворы, пересыщенные по сульфату кальция.

Концентрирование морской воды с помощью нанофильтрационных мембран показало увеличение пересыщения за счет увеличения концентрации двухвалентных ионов и одновременное снижение ионной силы за счет низкого удаления натрия и хлоридов [27]. В таблице приведены результаты расчета коэффициента пересыщения сульфата кальция.

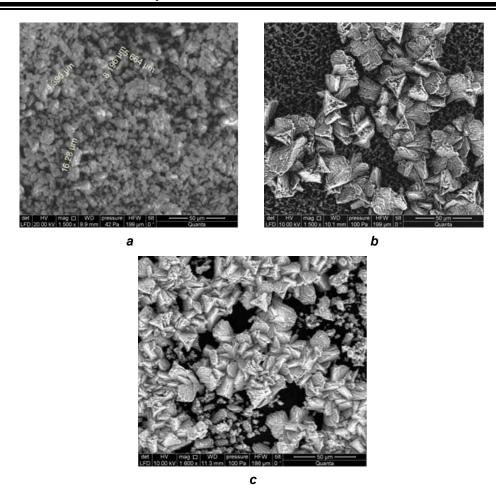


Рис. 12. СЭМ-фотографии кристаллов, смытых с мембранного модуля и выращенных в пересыщенном объеме воды: а – после зародышеобразования; b и с после 5 и 9 циклов экспериментов

Fig. 12. SEM photographs of crystals washed from the membrane module and grown in a supersaturated volume of water: a – after nucleation; b and c after 5 and 9 cycles of experiments

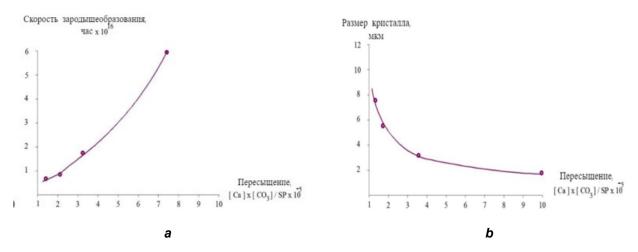


Рис. 13. Оценка скоростей зародышеобразования в зависимости от значений пересыщения: а – зависимость скоростей роста кристаллов от значений K; b – зависимость скорости роста кристаллов от пересыщения карбонатом кальция

Fig. 13. Evaluation of nucleation rates depending on supersaturation values: a – dependence of crystal growth rates on K values; b – dependence of crystal growth rate on calcium carbonate supersaturation

Таблица 2. Результаты определения степени пересыщения полученных растворов по сульфату кальция

Table 2. The results of determining the degree of supersaturation of the obtained solutions by calcium sulfate

by Galciam Sanate											
№ п/п	Проба	[Са], г-ион/дм³	[SO ₄], г-ион/дм ³	µ, мг-экв/ дм ³ ·10 ^{·3}	f²	Пересыщение f²·[Ca]·[SO ₄] ПР _{CaSO4}					
1	Подпитка, К=1	30	20	2,2	0,015	<u>3</u> 35					
2	K (K = 4)	25	100	2,4	0,01	<u>25</u> 35					
3	K (K = 6)	30	135	1,6	0,02	<u>78</u> 35					
4	K ₁₁ (K = 8)	16	140	1,3	0,02	<u>48</u> 35					
5	После разбавления 1:4	6,5	38	0,22	0,1	<u>25</u> 35					
6	K = 4	16	130	1,15	0,03	<u>64</u> 35					

Достигнуто двукратное пересыщение по сульфату кальция, но такого значения пересыщения оказалось недостаточно для быстрого достижения опалесценции - видимого выпадения осадка сульфата кальция из пересыщенного раствора.

Вместе с тем, определение значения пересыщения, достигнутого в результате обработки исходного концентрата в первой серии (К = 6), показало, что в результате была достигнута степень пересыщения 2,7.

Этого оказалось достаточно для выпадения сульфата кальция. Видимое выпадение сульфата кальция было замечено на следующие сутки.

Таким образом, установлено, что быстрое выпадение сульфата кальция наблюдается при достижении значения степени пересыщения выше 2,5-2,7. Значения пересыщения определялись по уравнению (1):

$$C\Pi_{CaSO_4} = \frac{f^2[Ca] \cdot [SO_4]}{\Pi P_{CaSO_4}}, \tag{1}$$

где СП - значение степени насыщения (точнее пересыщения) раствора по сульфату кальция, f² - среднее значение произведения коэффициентов активностей ионов кальция и сульфат-ионов, [Ca] и [SO₄] – концентрации ионов кальция и сульфат-ионов в концентрате, Γ -ион/дм³, ΠP_{SO4} – произведение растворимости гипса. Значения ионной силы определялись с использованием уравнения (2). Связь между квадратом среднего значения

коэффициентов активности и значениями ионной силы описывается уравнением 2 [28] и определялась с помощью графика, представленного на рис. 14. Значения ионной силы (мгэкв/дм³) определялись с помощью уравнения (3), где в квадратных скобках указаны концентрации ионов.

$$f^2 = \frac{1}{40 \cdot (\text{KM})^{0.75}},\tag{2}$$

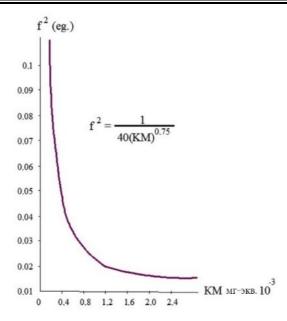
$$\mu = \left\{ \left[Ca^{2+} \right] + \left[Mg^{2+} \right] + \left[SO_4^{2-} \right] + \right. \\ + 0.5[Na^+] + \left[Cl^- \right] + \left[HCO_3^{--} \right] \right\} \cdot 10^{-3}$$
 (3)

На рис. 15. представлены зависимости роста степени пересыщения испытуемых растворов от К. Наибольшее значение (трехкратного) пересыщения было достигнуто при концентрировании исходной воды в шесть раз с применением нанофильтрационных мембран Nano NF.

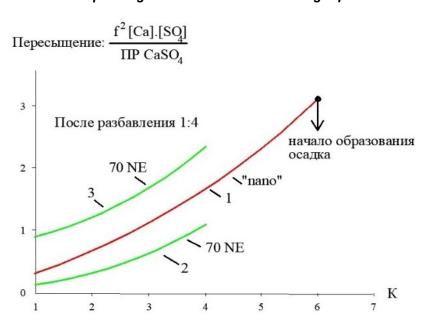
Использование мембран 70NE не позволяет достичь такого результата из-за того, что они задерживают одновалентные ионы, что ведет к росту ионной силы, следовательно, снижается степень пересыщения.

При использовании процесса разделения ионов, значения пересыщения оказываются выше благодаря сокращению ионной силы раствора.

Из рис. 15 видно, что процесс концентрирования не был доведен до конца (до самопроизвольного выпадения сульфата кальция).



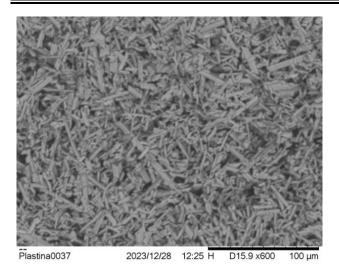
Puc. 14. График для определения величин коэффициентов активности ионов кальция и сульфат-ионов в зависимости от величины ионной силы раствора µ Fig. 14. Graph for determining the values of the activity coefficients of calcium and sulfate ions depending on the value of ionic strength µ



Puc. 15. Зависимости роста пересыщения раствора по сульфату кальция от K:
1 – с применением мембран NanoNF; 2 – с использованием мембран 70NE; 3 – после
разбавления концентрата деионизованной водой в соотношении 1:4 (мембраны 70 NE)
Fig. 15. Dependences of the growth of the degree of supersaturation of calcium sulfate on K:
1 – NanoNF membranes; 2 – 70 NE membranes; 3 – after dilution of the concentrate with deionized
water in a ratio of 1:4 (70 NE membranes)

На рис. 16 показаны фотографии СЭМ кристаллов сульфата кальция (гипса), смытых с поверхности мембраны (а) и после роста в пересыщенном растворе (b). Продукты растворимости и значения пересыщения как карбоната кальция (кальцита), так и дигидрата сульфата кальция (гипса) определялись на

протяжении всего исследования. Результаты экспериментального исследования процесса зародышеобразования и скорости роста кристаллов карбоната кальция и сульфата кальция представлены в зависимости от уровня пересыщения, времени роста и присутствия ингибитора.



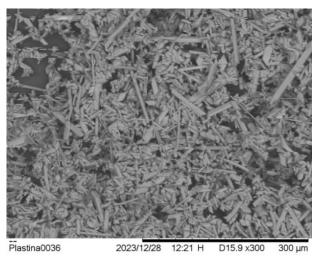


Рис. 16. Кристаллы сульфата кальция, образовавшиеся в потоке за счет пересыщения (а) и выросшие кристаллы, вымываемые из модуля (b). Степень пересыщения в потоке концентрата: 2,9

Fig. 16. Calcium sulfate crystals formed in the flow due to supersaturation (a) and grown crystals washed out of the module (b). Degree of supersaturation in the concentrate flow: 2,9

Показаны примеры применения новой технологии опреснения грунтовых и морских вод. Данная технология может быть также использована для усовершенствования и модификации существующих систем с использованием дополнительных мембранных блоков, оснащенных рулонными мембранными элементами открытого канала с использованием низкоселективных нанофильтрационных мембран. Это позволяет сократить расход концентрата от 10 до 100 раз, снизить расход реагентов и осадкообразования. избежать Технология позволяет не только сократить сброс концентрата, но и разделить его на ряд концентрированных растворов, таких как хлорид натрия, сульфат магния и хлорид магния. Это позволяет не только избавиться от сбросов в канализацию, но и извлечь ценные компоненты и получить концентрат [7, 8, 10].

Принципы разделения двухвалентных и одновалентных ионов с использованием нанофильтрационных мембран продемонстрированы на рис. 17 и 18.

Снижение объема концентрата в емкости 5 происходит непрерывно. Концентрат поступает в емкость, затем направляется в модуль 7 и реактор 8.

Пермеат, после модуля 8, постоянно отбирается из модуля и направляется в емкость питательной воды 1.

Таким образом, процесс снижения расхода концентрата заканчивается, когда расход продукта модуля 7 становится ниже расхода кон-

центрата, поступающего в емкость 5. В этот момент значение солесодержания в емкости 5 достигает своего максимума. Расчет объема емкости 5 осуществляется с использованием уравнений баланса масс. Он рассчитывается как разница между количеством концентрата, поступающего в емкость 5 за сутки, и произведением количества модуля 7 за сутки. Расход транзитного потока через реактор 8 выбирается исходя из времени, необходимого для пребывания в реакторе, и скорости восходящего потока, поддерживаемой для выхода кристаллов из реактора. Также объем реактора можно рассчитать исходя из предположения, что необходимое количество концентрата отбирается из установки один раз в сутки. Например, при производительности установки ОО 1000 м³/сутки и максимальном значении начального коэффициента снижения расхода, К = 200, суточный объем отбираемого концентрата составляет 5 м³, что позволяет отвозить концентрат автотранспортом. Ha рис. 19 представлены результаты роста карбоната кальция в концентратной емкости при работе пилотной установки.

Расход реагентов и потребление энергии являются основными факторами, влияющими на цену воды. Кроме того, стоимость концентрата теперь оказывает большее влияние на цены на воду.

Представлены соотношения для определения основных эксплуатационных расходов (потребление энергии и реагентов) на основе

оценки скорости образования отложений, общего удаления сульфата кальция и карбоната кальция, графиков очистки и платежей за сброс концентрата в канализацию (рис. 20).

Промышленное применение представленных технологий снижения расхода концентрата (рис. 17 и 18) связано с высокими капитальными и эксплуатационными затратами. Такое применение представляется целесооб-

разным в таких случаях, когда слив концентрата не может быть использован. Проблема может быть решена только вывозом отходов автотранспортом. При использовании установок обратного осмоса и нанофильтрации для получения питьевой или технической воды существенный экономический эффект достигается при снижении сброса концентрата в канализацию в 5–10 раз.

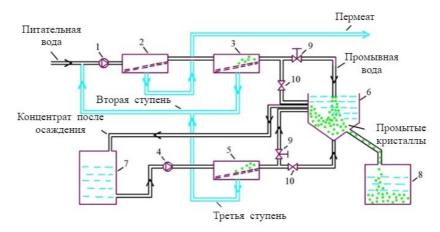


Рис. 17. Схема процесса очистки вод с использованием стадии нанофильтрации открытого канала и реактора осаждения труднорастворимых солей: 1 — насос питательной воды; 2 — мембранный модуль первой ступени; 3 — мембранный модуль второй ступени с открытым каналом; 4 — насос третьей ступени (снижение концентрации); 5 — модуль третьей ступени с открытым каналом; 6 — реактор зародышеобразования; 7 — емкость для сбора концентрата после отстаивания; 8 — емкость для сбора кристаллов; 9 — электромагнитный клапан для промывки; 10 — клапан регулирования давления

Fig. 17. Schematic diagram of the groundwater purification process using the open-channel nanofiltration stage and a reactor for precipitation of poorly soluble salts: 1 – feedwater pump; 2 – first-stage membrane module; 3 – second-stage membrane module with an open channel; 4 – third-stage pump (concentration reduction); 5 – third-stage module open channel; 6 – scale nucleation reactor; 7 – tank for collecting concentrate after settling; 8 – tank for collecting crystals; 9 – electromagnetic valve for washing; 10 – pressure regulating valve



Рис. 18. Пилотная установка, изготовленная с использованием модулей открытого канала для снижения расхода концентрата, работающая в непрерывном режиме.

Производительность продукта – 150 л/ч

Fig. 18. Pilot plant manufactured using open channel modules to reduce concentrate consumption, operating in continuous mode. Product capacity is 150 liters per hour

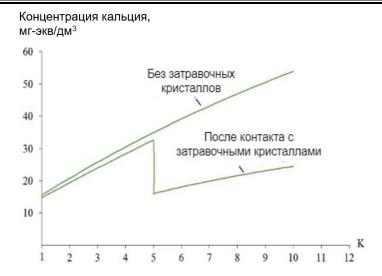


Рис. 19. Результаты оценки скорости роста карбоната кальция в реакторе Fig. 19. Results of the assessment of the growth rate of calcium carbonate in the reactor

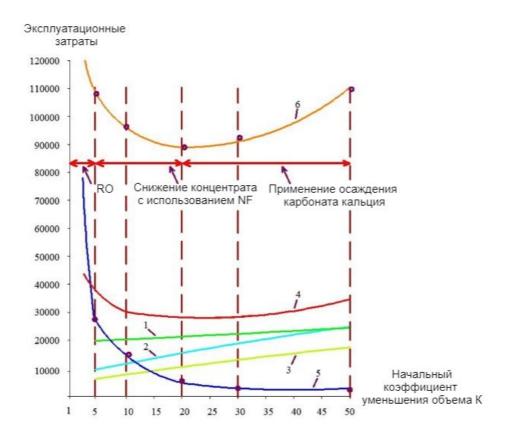
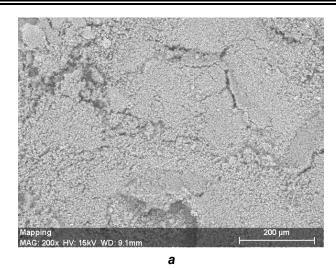
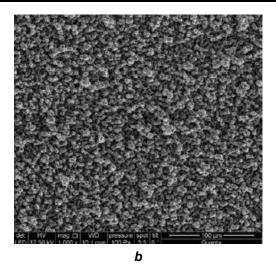


Рис. 20. Оценка эксплуатационных затрат в зависимости от К для различных случаев применения разработанных технологий. Для установки производительностью 1000 м³/сут: 1 – затраты на ингибитор; 2 – затраты на замену мембраны; 3 – затраты на расход моющих реагентов; 4 – затраты на электроэнергию; 5 – затраты на слив концентрата; 6 – общие эксплуатационные затраты Fig. 20. Estimation of operating costs depending on K for different cases of application of the developed technologies. For a plant with a capacity of 1000 cubic meters of commercial water per day: 1 - costs of antiscalant; 2 - costs of membrane replacement; 3 - costs of consumption of cleaning reagents; 4 - costs of electricity; 5 - costs of concentrate drainage; 6 - total operating costs





Puc. 21. Кристаллы карбоната кальция, образовавшиеся в потоке в присутствии ингибитора (а) и выросшие кристаллы, вымытые из модуля и выпавшие в осадок (b).
Коэффициент пересыщения в потоке концентрата: 1000
Fig. 21. Calcium carbonate crystals formed in the flow in the presence of antiscalant (a) and grov

Fig. 21. Calcium carbonate crystals formed in the flow in the presence of antiscalant (a) and grown crystals washed out of the module and precipitated (b). Supersaturation coefficient in the concentrate flow: 1000



Рис. 22. Кристаллы, образовавшиеся в потоке концентрата и прилипшие к поплавку ротаметра

Fig. 22. Crystals formed in the concentrate flow and stuck to the rotameter float

Примеры установок обратного осмоса, оснащенных дополнительными мембранными блоками снижения расхода концентрата, оснащенными модулями с открытыми каналами, приведены на рис. 5. Опыт эксплуатации этих установок выявил отрицательный эффект: появление гомогенного зародышеобразования в потоке концентрата, заметного из-за отложения кристаллов карбоната кальция в счетчиках расхода и ротаметрах (рис. 19 и 22). Это часто связано с нарушением рецептуры и увеличением значений извлечения

сверх рекомендуемого максимального значения. Величину пересыщения, вызывающую гомогенное зародышеобразование, можно определить, приняв средний размер кристаллов в отложениях. Как видно из рис. 21, который является фотографией СЭМ, средний размер составляет около одного микрона, что указывает на то, что высокое значение пересыщения было достигнуто из-за примененного высокого восстановления, что соответствует значению коэффициента К (начальный коэффициент уменьшения объема) 40. Табл. 1 и

рис. 13 показывают, что чем выше используется доза ингибитора осадкообразования, тем выше должно быть пересыщение для начала гомогенного зародышеобразования и, чем выше скорость зародышеобразования, тем меньше размер кристаллов, образующихся в потоке. Этот наблюдаемый эффект вдохновил авторов на разработку новой безреагентной методики снижения концентрации путем получения затравочных кристаллов в потоке путем создания условий пересыщения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать следующие выводы:

- 1. Пересыщение раствора является ключевым фактором в создании системы, в которой отсутствует образование отложений малорастворимых солей на мембранах, а соли кальция удаляются из концентрата без использования реагентов.
- 2. Использование нанофильтрационных мембран с низкой селективностью NanoNF позволяет уменьшить и даже избежать образования карбонатных отложений в аппаратах

- с открытым каналом, а также увеличить концентрацию двухвалентных ионов кальция в концентрате и контролировать зародышеобразование и отложение малорастворимых солей в мембранных каналах.
- 3. Можно выделить три основных компонента новой разработанной технологии, такие как использование нанофильтрационных мембран с низкой селективностью для обеспечения снижения образования отложений на поверхности мембраны и увеличения общего содержания растворенных веществ в концентрате, использование модулей с открытым каналом для предотвращения осадкообразования и увеличения перепада давления (сопротивления потоку), контроль значений пересыщения и скорости роста кристаллов.
- 4. Разработана технология разделения ионов, которая позволяет не только снижать концентрацию, достигаемую осаждением карбоната кальция и сульфата кальция, но и применять разделение ионов для получения отдельных растворов хлорида натрия, хлорида магния и сульфата магния.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- 1. Pervov A. Investigation of Scaling and Inhibition Mechanisms in Reverse Osmosis Spiral Wound Elements // Membranes. 2022. Vol. 12. Iss. 9. P. 1–21. https://doi.org/10.3390/membranes12090852.
- 2. Xiaoqiang Wang, Ruizhu Hu, Jilin Wei, Tinglin Huang, Kaihong Li, Haitao Cheng Experimental Study on Softening High-Calcium Sulfate Reverse Osmosis Concentrate Using Induced Crystallization Method // Water. 2025. Vol. 17. Iss. 1. P. 1–16. https://doi.org/10.3390/w17010004.
- 3. Alrehaili O., Perreault F., Sinha S., Westerhoff P. Increasing Net Water Recovery of Reverse Osmosis with Membrane Distillation Using Natural Thermal Differentials Between Brine and Co-Located Water Sources: Impacts at Large Reclamation Facilities // Water Research. 2020. Vol. 184. P. 1–8. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116134.
- 4. Turek M., Mitko K., Skora P., Dydo P., Jakobik-Kolon A., Warzecha A. et al. Improving the Performance of a Salt Production Plant by Using Nanofiltration as a Pretreatment // Membranes. 2022. Vol. 12. Iss. 12. P. 1–11. https://doi.org/10.3390/membranes12121191.
- 5. Joy M., Boussemaere R. Investigation of Carbon Dioxide for Scale Control in Reverse Osmosis Systems // Journal of Environmental Management. 2025. Vol. 373. P. 1–15. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123837.
- 6. Fumio Yokoyama, Mitsutoshi Nakajima, Sosaku Ichikawa Analysis of Calcium Sulfate Scaling Phenomena on Reverse Osmosis Membranes by Scaling-Based Flux Model // Membranes. 2022. Vol. 12. Iss. 9. P. 1–20. https://doi.org/10.3390/membranes12090894.
- 7. Pervov A., Htet Zaw Aung, Spitsov D. Treatment of Mine Water with Reverse Osmosis and Concentrate Processing to Recover Copper and Deposit Calcium Carbonate // Membranes. 2023. Vol. 13. lss. 2. P. 1–20. https://doi.org/10.3390/membranes13020153.
- 8. Pervov A., Andrianov A. Deposition of Calcium and Magnesium from RO Concentrate By Means Of Seed Crystallization and Production of Softened Water for Technical Purposes // Desalination and Water Treatment. 2018. Vol. 110. P. 10–18. https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21875.
- 9. García-Trinanes P., Chairopoulou M.A., Campos L.C. Investigating Reverse Osmosis Membrane Fouling and Scaling by Membrane Autopsy of A Bench Scale Device // Environmental Technology. 2022. Vol. 43. Iss. 21. P. 3198–3211. https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1918262.
- 10. Nassr M., Dischinger S.M., Ji Yeon Lee, Gleason K.L., Molins S., Spycher N. et al. Mineral Scale Formation during Crossflow Reverse Osmosis at Constant Flux and Constant Transmembrane Pressure Conditions // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2025. Vol. 64. Iss. 2. P. 1295–1308. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c04059.

Строительство / Construction

- 11. Ahmed M.A., Amin S., Mohamed A.A. Fouling in reverse osmosis membranes: monitoring, characterization, mitigation strategies and future directions // Heliyon. 2023. Vol. 9. Iss. 4. P. 1–27. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14908.
- 12. Popov K., Oshchepkov M., Pervov A., Golovesov V., Ryabova A., Trukhina M. et al. A Case Study of Calcium Carbonate Crystallization during Reverse Osmosis Water Desalination in Presence of Novel Fluorescent-Tagged Antiscalants // Membranes. 2022. Vol. 12. Iss. 2. P. 1–15. https://doi.org/10.3390/membranes12020194.
- 13. Ramirez-Garcia P., Duran-Olivencia M.A., Kellermeier M., Van Driessche A.E.S. Determining the Operational Window of Green Antiscalants: A Case Study for Calcium Sulfate // Desalination. 2022. Vol. 544. P. 1–13. https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116128.
- 14. Кисель А.В. Опреснение морской воды Черного, Азовского и Каспийского морей методами мембранных технологий // Вестник науки. 2019. Т. 3. № 2. С. 79–94. EDN: YWLVBR.
- 15. Jiapeng Li, Yunhuan Chen, Hailong Wang, Xinyue Liu, Yulong Ma, Yongsheng Ren Investigation of the Effect of Phosphonate Antiscalants on the Reverse Osmosis Membranes' Permeation And Desalination Performance in Mine Wastewater Treatment Process // Journal of Water Process Engineering. 2024. Vol. 68. P. 1–12. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106310.
- 16. Мосин О.В., Игнатов И. Современные технологии опреснения морской воды // Энергосбережение и водоподготовка. 2012. № 4. С. 13–19. EDN: NPSEGI.
- 17. Головесов В.А. Решения проблем, возникающих при использовании установок обратного осмоса в питьевом водоснабжении // Яковлевские чтения. Сб. докладов XVI Междунар. науч.-техн. конф., посвященной памяти академика РАН С.В. Яковлева (г. Москва, 15 марта 2021 г.). М., 2021. С. 48–55. EDN: GNRXUA.
- 18. Al-Anzi B.S., Al-Rashidi A., Abraham L., Fernandes J., Al-Sheikh A., Alhazza A. Brine Management from Desalination Plants for Salt Production Utilizing High Current Density Electrodialysis-Evaporator Hybrid System: A Case Study in Kuwait // Desalination. 2021. Vol. 498. P. 1–11. https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114760.
- 19. Pervov A., Xuan Quyet Nguyen Application of Reverse Osmosis and Nanofiltration Techniques at Municipal Drinking Water Facilities // E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 97. P. 1–10. https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199706004.
- 20. Gadalla M.A., Fatah A.A., Elazab H.A. A Novel Renewable Energy Powered Zero Liquid Discharge Scheme for RO Desalination Applications // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. 2023. Vol. 8. P. 1–6. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100407.
- 21. Попов К.И., Ощепков М.С. Современное состояние теории действия ингибиторов солеотложений // 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 (г. Москва, 16–17 сентября 2019 г.). М., 2019. С. 5–11. EDN: XALSQR.
- 22. El Sayed M.M., Abulnour A.M.G., Tewfik S.R., Sorour M.H., Hani H.A., Shaalan H.F. Reverse Osmosis Membrane Zero Liquid Discharge for Agriculture Drainage Water Desalination: Technical, Economic, and Environmental Assessment // Membranes. 2022. Vol. 12. Iss. 10. P. 1–10. https://doi.org/10.3390/membranes12100923.
- 23. Cappelle M., Walker W.S., Davis T.A. Improving Desalination Recovery Using Zero Discharge Desalination (ZDD): A Process Model for Evaluating Technical Feasibility // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. Vol. 56. Iss. 37. P. 10448–10460. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02472.
- 24. Xianhui Li, Hasson D., Semiat R., Shemer H. Intermediate Concentrate Demineralization Techniques for Enhanced Brackish Water Reverse Osmosis Water Recovery A Review // Desalination. 2019. Vol. 466. P. 24–35. https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.05.004.
- 25. Omerspahic M., Al-Jabri H., Amir Siddiqui S., Saadaoui I. Characteristics of Desalination Brine and Its Impacts on Marine Chemistry and Health, With Emphasis on the Persian/Arabian Gulf: A Review // Frontiers in Marine Science. 2022. Vol. 9. P. 1–12. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.845113.
- 26. Abu Sharkh B., Al-Amoudi A.A., Farooque M., Fellows C.M., Ihm S., Lee S. et al. Seawater Desalination Concentrate A New Frontier for Sustainable Mining of Valuable Minerals // Clean Water. 2022. Vol. 5. P. 1–17. https://doi.org/10.1038/s41545-022-00153-6.
- 27. Murtaza M., Alarifi S.A., Rasm M.Y., Kamal M.S., Mahmoud M., Al-Ajmi M. Single Step Calcium Sulfate Scale Removal at High Temperature Using Tetrapotassium Ethylenediaminetetraacetate with Potassium Carbonate // Scientific Reports. 2022. Vol. 12. P. 1–18. https://doi.org/10.1038/s41598-022-14385-6.
- 28. Yan Yan, Tao Yu, Huan Zhang, Jiayu Song, Chengtun Qu, Jinling Li et al. Co-Deposition Mechanisms of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate Scale in Produced Water // Crystals. 2021. Vol. 11. lss. 12. P. 1–17. https://doi.org/10.3390/cryst11121494.

REFERENCES

- 1. Pervov A. Investigation of Scaling and Inhibition Mechanisms in Reverse Osmosis Spiral Wound Elements. *Membranes*. 2022;12(9):1-21. https://doi.org/10.3390/membranes12090852.
- 2. Xiaoqiang Wang, Ruizhu Hu, Jilin Wei, Tinglin Huang, Kaihong Li, Haitao Cheng Experimental Study on Softening High-Calcium Sulfate Reverse Osmosis Concentrate Using Induced Crystallization Method. *Water.* 2025;17(1):1-16. https://doi.org/10.3390/w17010004.
- 3. Alrehaili O., Perreault F., Sinha S., Westerhoff P. Increasing Net Water Recovery of Reverse Osmosis with Membrane Distillation Using Natural Thermal Differentials Between Brine and Co-Located Water Sources: Impacts at Large Reclamation Facilities. *Water Research*. 2020;184:1-8. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116134.
- 4. Turek M., Mitko K., Skora P., Dydo P., Jakobik-Kolon A., Warzecha A. et al. Improving the Performance of a Salt Production Plant by Using Nanofiltration as a Pretreatment. *Membranes*. 2022;12(12):1-11. https://doi.org/10.3390/membranes12121191.
- 5. Joy M., Boussemaere R. Investigation of Carbon Dioxide for Scale Control in Reverse Osmosis Systems. *Journal of Environmental Management.* 2025;373:1-15. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123837.
- 6. Fumio Yokoyama, Mitsutoshi Nakajima, Sosaku Ichikawa Analysis of Calcium Sulfate Scaling Phenomena on Reverse Osmosis Membranes by Scaling-Based Flux Model. *Membranes*. 2022;12(9):1-20. https://doi.org/10.3390/membranes12090894.
- 7. Pervov A., Htet Zaw Aung, Spitsov D. Treatment of Mine Water with Reverse Osmosis and Concentrate Processing to Recover Copper and Deposit Calcium Carbonate. *Membranes*. 2023;13(2):1-20. https://doi.org/10.3390/membranes13020153.
- 8. Pervov A., Andrianov A. Deposition of Calcium and Magnesium from RO Concentrate By Means Of Seed Crystallization and Production of Softened Water for Technical Purposes. *Desalination and Water Treatment*. 2018;110:10-18. https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21875.
- 9. García-Trinanes P., Chairopoulou M.A., Campos L.C. Investigating Reverse Osmosis Membrane Fouling and Scaling by Membrane Autopsy of A Bench Scale Device. *Environmental Technology*. 2022;43(21):3198-3211. https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1918262.
- 10. Nassr M., Dischinger S.M., Ji Yeon Lee, Gleason K.L., Molins S., Spycher N. et al. Mineral Scale Formation during Crossflow Reverse Osmosis at Constant Flux and Constant Transmembrane Pressure Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2025;64(2):1295-1308. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c04059.
- 11. Ahmed M.A., Amin S., Mohamed A.A. Fouling in reverse osmosis membranes: monitoring, characterization, mitigation strategies and future directions. *Heliyon*. 2023;9(4):1-27. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14908.
- 12. Popov K., Oshchepkov M., Pervov A., Golovesov V., Ryabova A., Trukhina M. et al. A Case Study of Calcium Carbonate Crystallization during Reverse Osmosis Water Desalination in Presence of Novel Fluorescent-Tagged Antiscalants. *Membranes*. 2022;12(2):1-15. https://doi.org/10.3390/membranes12020194.
- 13. Ramirez-Garcia P., Duran-Olivencia M.A., Kellermeier M., Van Driessche A.E.S. Determining the Operational Window of Green Antiscalants: A Case Study for Calcium Sulfate. *Desalination*. 2022;544:1-13. https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116128.
- 14. Kisel A.V. Desalination of Sea Water from the Black, Azov and Caspian Seas Using Membrane Technologies. *Vestnik nauki.* 2019;3(2):79-94. (In Russ.). EDN: YWLVBR.
- 15. Jiapeng Li, Yunhuan Chen, Hailong Wang, Xinyue Liu, Yulong Ma, Yongsheng Ren Investigation of the Effect of Phosphonate Antiscalants on the Reverse Osmosis Membranes' Permeation And Desalination Performance in Mine Wastewater Treatment Process. *Journal of Water Process Engineering*. 2024;68:1-12. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106310.
- 16. Mosin O.V., Ignatov I. Modern Technologies of Seawater Desalination. *Energosberezhenie i vodopodgotovka.* 2012;4:13-19. (In Russ.). EDN: NPSEGI.
- 17. Golovesov V.A. Solutions to Problems Arising from The Use of Reverse Osmosis Units in Drinking Water Supply. In: Yakovlevskie chteniya. Sbornik dokladov XVI Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii, posvyashchennoi pamyati akademika RAN S.V. Yakovleva = Yakovlev Readings. Collection of Reports of The XVI International Scientific and Technical Conference Dedicated to The Memory of Academician of The Russian Academy of Sciences S.V. Yakovlev. 15 March 2021, Moscow. Moscow, 2021. P. 48–55. (In Russ.). EDN: GNRXUA.
- 18. Al-Anzi B.S., Al-Rashidi A., Abraham L., Fernandes J., Al-Sheikh A., Alhazza A. Brine Management from Desalination Plants for Salt Production Utilizing High Current Density Electrodialysis-Evaporator Hybrid System: A Case Study in Kuwait. *Desalination*. 2021;498:1-11. https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114760.

Строительство / Construction

- 19. Pervov A., Xuan Quyet Nguyen Application of Reverse Osmosis and Nanofiltration Techniques at Munic-Water Facilities. Web Conferences. ipal Drinking E3S of 2019;97:1-10. https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199706004.
- 20. Gadalla M.A., Fatah A.A., Elazab H.A. A Novel Renewable Energy Powered Zero Liquid Discharge Scheme for RO Desalination Applications. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. 2023;8:1-6. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100407.
- 21. Popov K.I., Oshchepkov M.S. Current State of the Theory of Action of Scale Inhibitors. In: VIII nauchnoprakticheskaya konferentsiya «Sovremennye tekhnologii vodopodgotovki i zashchi-ty oborudovaniya ot korrozii i nakipeobrazovaniva». Sbornik dokladov VIII nauchno-prakticheskoi konferentsii v ramkakh mezhdunarodnoi vystavki «Khimiya-2019» «Ekspotsentr» na Krasnoi Presne = VIII Scientific and Practical Conference "Modern Technologies of Water Treatment and Protection of Equipment From Corrosion and Scale Formation". Collection of Reports of The VIII Scientific and Practical Conference within The Framework of The International Exhibition "Chemistry-2019" "Expocentre" on Krasnaya Presnya. 16-17 September 2019, Moscow. Moscow, 2019. P. 5-11. (In Russ.). EDN: XALSQR.
- 22. El Sayed M.M., Abulnour A.M.G., Tewfik S.R., Sorour M.H., Hani H.A., Shaalan H.F. Reverse Osmosis Membrane Zero Liquid Discharge for Agriculture Drainage Water Desalination: Technical, Economic, and Environmental Assessment. Membranes. 2022;12(10):1-10. https://doi.org/10.3390/membranes12100923.
- 23. Cappelle M., Walker W.S., Davis T.A. Improving Desalination Recovery Using Zero Discharge Desalination (ZDD): A Process Model for Evaluating Technical Feasibility. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017;56(37):10448-10460. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02472.
- 24. Xianhui Li, Hasson D., Semiat R., Shemer H. Intermediate Concentrate Demineralization Techniques for Enhanced Brackish Water Reverse Osmosis Water Recovery - A Review. Desalination. 2019;466:24-35. https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.05.004.
- 25. Omerspahic M., Al-Jabri H., Amir Siddiqui S., Saadaoui I. Characteristics of Desalination Brine and Its Impacts on Marine Chemistry and Health, With Emphasis on the Persian/Arabian Gulf: A Review. Frontiers in Marine Science. 2022;9:1-12. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.845113.
- 26. Abu Sharkh B., Al-Amoudi A.A., Farooque M., Fellows C.M., Ihm S., Lee S. et al. Seawater Desalination Concentrate - A New Frontier for Sustainable Mining of Valuable Minerals. Clean Water. 2022;5:1-17. https://doi.org/10.1038/s41545-022-00153-6.
- 27. Murtaza M., Alarifi S.A., Rasm M.Y., Kamal M.S., Mahmoud M., Al-Ajmi M. Single Step Calcium Sulfate Scale Removal at High Temperature Using Tetrapotassium Ethylenediaminetetraacetate with Potassium Carbonate. Scientific Reports. 2022;12:1-18. https://doi.org/10.1038/s41598-022-14385-6.
- 28. Yan Yan, Tao Yu, Huan Zhang, Jiayu Song, Chengtun Qu, Jinling Li et al. Co-Deposition Mechanisms of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate Scale in Produced Water. Crystals. 2021;11(12):1-17. https://doi.org/10.3390/cryst11121494.

Информация об авторах

Первов Алексей Германович,

д.т.н., профессор кафедры водоснабжения и водоотведения,

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, 129337, г. Москва, Ярославское ш., 26, Россия,

e-mail: ale-pervov@yandex.ru

https://orcid.org/0000-0002-7518-2342

Author ID: 168126

Спицов Дмитрий Владимирович,

к.т.н., доцент, директор Института инженерно-экологического строительства и механизации,

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, 129337, г. Москва, Ярославское ш., 26,

⊠e-mail: spitsovdv@mgsu.ru

https://orcid.org/0000-0001-6252-9485

Author ID: 531559

Information about the authors

Alexei G. Pervov.

Dr. Sci. (Eng.), Professor of Department of Water Supply and Sanitation,

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University),

26 Yaroslavskoe Sh., Moscow 129337, Russia,

e-mail: ale-pervov@yandex.ru

https://orcid.org/0000-0002-7518-2342

Author ID: 168126

Dmitriy V. Spitsov.

Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Director of the Institute for Environmental Engineering Construction and Mechanization, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University);

26 Yaroslavskoe Sh, Moscow 129337,

Russia.

⊠e-mail: spitsovdv@mgsu.ru

https://orcid.org/0000-0001-6252-9485

Author ID: 531559

Саид Ахмад Мурад Ибрагимович,

аспирант,

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет; 129337, г. Москва, Ярославское ш., д. 26, Россия.

e-mail: msav2511@gmail.com

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 17.04.2025. Одобрена после рецензирования 16.05.2025. Принята к публикации 19.05.2025.

Murat I. Saeed Ahmad,

Postgraduate Student, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University); 26 Yaroslavskoe Sh., Moscow, 129337, Russia,

e-mail: msav2511@gmail.com

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 17.04.2025. Approved after reviewing 16.05.2025. Accepted for publication 19.05.2025.