

ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ (ОБЗОР)¹

© 2021 г. М. С. Ощепков^{a, b, *}, Г. Я. Рудакова^{a, c}, С. В. Ткаченко^{a, b},
В. Е. Ларченко^a, К. И. Попов^a, М. А. Тушева^{a, c}

^aАО “НЦ Малотоннажная химия”, Краснобогатырская ул., д. 42, Москва, 107564 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., д. 9, Москва, 125047 Россия

^cООО НПФ “Траверс”, Электроставская ул., д. 24, стр. 3, Москва, 107023 Россия

*e-mail: maxim.os@mail.ru

Поступила в редакцию 16.07.2020 г.

После доработки 07.09.2020 г.

Принята к публикации 23.09.2020 г.

Общепризнанным и наиболее эффективным методом борьбы с образованием отложений минеральных солей на поверхностях технологического оборудования как в России, так и за рубежом является применение ингибиторов солеотложений. Ассортимент выпускаемых ингибиторов непрерывно расширяется, продолжаются интенсивные поиски новых составов ингибиторов, в частности биоразлагаемых. Теория действия ингибиторов сформировалась во второй половине XX в. и с некоторыми уточнениями существует до настоящего времени. Но в последнее время классические представления о механизме действия ингибиторов все больше подвергаются критике специалистов, занимающихся данной проблемой. Современные физико-химические методы анализа, такие как лазерное динамическое светорассеяние, прямое использование счетчика частиц в жидкой фазе, а также флуоресцентная визуализация распределения ингибитора солеотложения в рабочей системе, помогают исследователям приблизиться к пониманию реальных механизмов процесса ингибирования. В обзоре критически рассмотрены основные представления о механизмах действия ингибиторов солеотложения и сформулирована гипотеза об определяющей роли посторонних взвешенных частиц, присутствующих в любом водном растворе. Согласно этой гипотезе кристаллизация малорастворимых солей в объеме водной фазы всегда протекает по гетерогенному механизму с формированием зародышей кристаллов на пылевидных микро/наночастичках, выступающих в роли темплата (“затравки”) новой фазы и ускорителей кристаллизации. Ингибитор, введенный в систему, конкурирует за эти центры кристаллизации, сорбируясь на которых блокирует поверхность фоновых частиц от накипеобразующих ионов. Сокращение числа зародышей ведет, в свою очередь, к замедлению накипеобразования.

Ключевые слова: теплоэнергетика, солеотложение, ингибиторы солеотложения, механизм ингибирования солеотложения, флуоресценция, обратный осмос

DOI: 10.1134/S0040363621040056

Образование отложений минеральных солей на поверхностях оборудования представляет серьезную инженерную проблему во многих отраслях промышленности (в теплоэнергетике, при нефтедобыче, при обессоливании морской воды и сточных вод методом обратного осмоса, при работе испарительных установок и др.) [1–3]. Общепризнанным и наиболее эффективным способом борьбы с процессом солеотложения в различных системах водопользования как в России, так и за рубежом является применение ингибиторов. Разработан и промышленно выпускается широкий ассортимент этих реагентов. В настоящее

время его основу составляют производные фосфоновых кислот и различные модификации поликарбоксилатов (полиакрилаты, поликарбоксисульфонаты) [3]. Объем мирового рынка ингибиторов в стоимостном отношении составляет 4–5 млрд дол. США, а в натуральном выражении – сотни тысяч тонн в год [4].

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ЗАМЕДЛЯЮЩИЕ ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ, И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Разработка и создание новых ингибиторов интенсивно ведутся начиная с первой половины XX в.

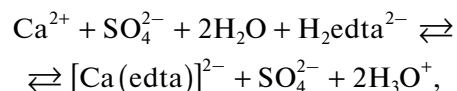
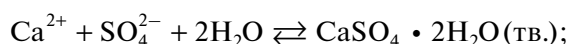
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10220).

[5] по настоящее время [6–14]. Первоначально это были фосфаты (НМР, ТРР и др.) [5] (табл. 1). В частности, одно из первых упоминаний о применении реагента Calgon (действующие вещества – сода и триполифосфат натрия) датируется 1955 г. [6]. Затем их потеснили более эффективные и более стабильные во времени производные полиакриловой кислоты (РА и др.) [10] и фосфоновых кислот (АТМР, НЕДР, РВТС) [8, 9, 11], а в последние годы интенсивное развитие получили биоразлагаемые реагенты на основе полималеиновой и полиаспарагиновой кислот (PESA, PASP, РМА и др.) [9, 10].

Однако, несмотря на более чем полувековой опыт успешного применения ингибиторов, приходится констатировать, что на данный момент у специалистов отсутствует ясное понимание механизмов как формирования самих неорганических отложений (кальцит, арагонит, гипс, барит и т.д.) [15–18], так и действия ингибиторов [19, 20]. Между тем, без понимания сути обоих процессов невозможно разрабатывать оптимальные режимы водоподготовки в теплоэнергетике [21, 22]. Представления о механизмах формирования солеотложений [15–18, 23] и механизмах ингибирования [24–36] развивались параллельно с созданием самих ингибиторов.

Ингибиторы (лат. *inhibere* – задерживать) – общее название веществ, подавляющих или задерживающих течение биохимических и физико-химических процессов [37]. Применительно к солеотложениям это понятие включает в себя широкий круг веществ, различным образом замедляющих или подавляющих процесс кристаллизации неорганических солей из пересыщенных растворов. По механизму действия ингибиторы солеотложений условно можно классифицировать, разделив на три категории: реагенты стехиометрического, сверхстехиометрического и субстехиометрического воздействия.

Реагенты стехиометрического воздействия вступают в реакцию комплексообразования с катионом малорастворимой соли в мольном соотношении 1 : 1 с образованием растворимого термодинамически устойчивого комплексного соединения. К этой категории относятся классические комплексоны этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, $H_4\text{edta}$), ее динатриевая соль (Трилон Б, $Na_2H_2\text{edta} \cdot 2H_2O$), диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА, $H_5\text{dtpa}$) и их аналоги [7]. Например, равновесие выделения гипса из пересыщенного раствора может быть полностью смещено в сторону образования хорошо растворимого комплекса кальция с ЭДТА $[Ca(\text{edta})]^{2-}$:



где $H_2\text{edta}^{2-}$ – двухзарядный анион четырехосновной кислоты.

При этом удается обеспечить полное и устойчивое во времени подавление осадкообразования. Однако следует заметить, что комплексон расходуется необратимо и в больших количествах в соответствии со стехиометрией комплексообразования, поэтому применение ингибиторов данной категории не всегда является экономически целесообразным.

Замедление формирования отложений ингибиторами сверхстехиометрического действия основано на влиянии повышения ионной силы раствора на процесс кристаллизации малорастворимых солей путем введения реагентов. С ростом ионной силы раствора уменьшаются коэффициенты активности и увеличивается растворимость малорастворимой соли [3]. Например, хорошо известно, что NaCl повышает растворимость кальцита и гипса в воде. При этом степень пересыщения снижается, а процесс кристаллизации замедляется. Так, в работе [35] показано, что увеличение содержания соли NaCl в пересыщенном растворе карбоната кальция с 0 до 3.5% (по массе) существенно замедляет процесс кристаллизации из-за уменьшения степени пересыщения: период индукции увеличивается в 3 раза с 0.47 до 1.49 мин. При этом сам реагент (NaCl) не расходуется и остается в системе в химически неизменном состоянии. Разумеется, применение таких ингибиторов неприемлемо в водооборотных системах, поскольку это, во-первых, экономически невыгодно, а во-вторых, ухудшает экологическую обстановку в этих системах. Но эти негативные явления необходимо учитывать при обессоливании воды методом обратного осмоса, так как солевой фон в этом процессе по мере роста коэффициента концентрирования существенно возрастает.

В настоящее время для борьбы с процессом солеотложения во многих системах водопользования применяются исключительно реагенты субстехиометрического воздействия: полифосфаты, фосфонаты и поликарбоксилаты (см. табл. 1). Такие реагенты оказались эффективными при массовых соотношениях ингибитор : малорастворимая соль от 1 : 100 до 1 : 1000 и более. Здесь уместно отметить, что ингибиторы этого типа, хотя и вступают с накипеобразующими катионами кальция и магния в реакции комплексообразования, серьезно повлиять на растворимость карбонатных и сульфатных отложений не могут. Эти антискаланты лишь смещают момент выделения осадка на более позднее время [32]. При этом то количество малорастворимой соли, которое накапливается в пересыщенном растворе (превы-

Таблица 1. Химические соединения, входящие в состав коммерческих ингибиторов солеотложений и их флуоресцентные аналоги

Класс химических соединений	Аббревиатура	Химическое название
Коммерческие реагенты		
Фосфаты	HMP	Гексаметафосфат
	TRP	Триполифосфат
Фосфонаты	HEDP	1-Гидроксипропан-1,1,1-трис(2-гидроксиэтил)этан-1,1-дифосфоновая кислота
	ATMP	Нитрилотриметиленфосфоновая кислота
	PBTC	2-Фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота
Поликарбоксилаты	PAA	Полиакриловая кислота
	PMA	Полималеиновый ангидрид
	PESA	Полиэпоксиянтарная кислота
	PASP	Полиаспартат
	PA/MA	Сополимер малеинового ангидрида и акриловой кислоты
Аналоги коммерческих реагентов со встроенными флуоресцентными метками		
Фосфонат	HEDP-F	1-Гидроксипропан-1,1,1-трис(2-гидроксиэтил)этан-1,1-дифосфоновая кислота со встроенным нафталимидным фрагментом
Полиакрилат	PAA-F1	Полиакриловая кислота со встроенным нафталимидным фрагментом

шает произведение растворимости), все равно рано или поздно выделится в виде осадка. Таким образом, задача технолога, работающего с ингибитором этого типа, состоит в его грамотных действиях (подбор реагента, его дозировка, порядок его введения), направленных на то, чтобы осадок отложений не выделялся в течение требуемого периода времени.

Снижение скорости процесса осадкообразования позволяет существенно увеличить межпромывочные периоды энергетического оборудования и обеспечить отсутствие отложений в системе на многие месяцы и даже годы. В этом случае применение ингибиторов субстехиометрического воздействия оказывается экономически оправданным и существенно превосходит метод Na-катионирования [3]. Однако такие ингибиторы, как правило, требуют сервисного обслуживания со стороны поставщика реагента. В настоящее время это стало общемировой практикой, успешно реализуемой фирмами Nalco (США), Kurita (Япония), “Траверс” (Россия) и др. Более того, современные компьютерные технологии позволяют операторам сервисных центров следить за концентрацией ингибитора на обслуживаемом им объекте, расположенном в другом городе и даже в другой стране, и своевременно дистанционно корректировать дозировку реагента без привлечения персонала самого объекта.

Вместе с тем, резервы оптимизации процесса ингибирования далеко не исчерпаны и соответ-

ствующие технологии водоподготовки могут быть существенно усовершенствованы при условии более глубокого понимания процессов формирования отложений и механизмов их субстехиометрического ингибирования.

ОБЩЕПРИНЯТЫЕ МЕХАНИЗМЫ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ИНГИБИРОВАНИЯ И СВОЙСТВЕННЫЕ ИМ ПРОТИВОРЕЧИЯ

Формирование отложений из пересыщенного раствора упрощенно может быть представлено схемой, изображенной на рис. 1. Предполагаются два альтернативных процесса формирования осадков на поверхности технологического оборудования: гомогенный (А) и гетерогенный (В) [3, 32]. Гомогенный процесс [23] происходит в несколько последовательных стадий:

зародыши кристаллов образуются в водной фазе в результате спонтанной ассоциации нескольких катионов и анионов малорастворимой соли в аморфный кластер (стадия А^I);

далее аморфный кластер самореорганизуется в зародыш кристалла (стадия А^{II});

зародыш кристалла растет, присоединяя новые ионы (стадия А^{III});

выросшие зародыши образуют в процессе столкновений крупные аморфные коллоидные агрегаты (стадия А^{IV});

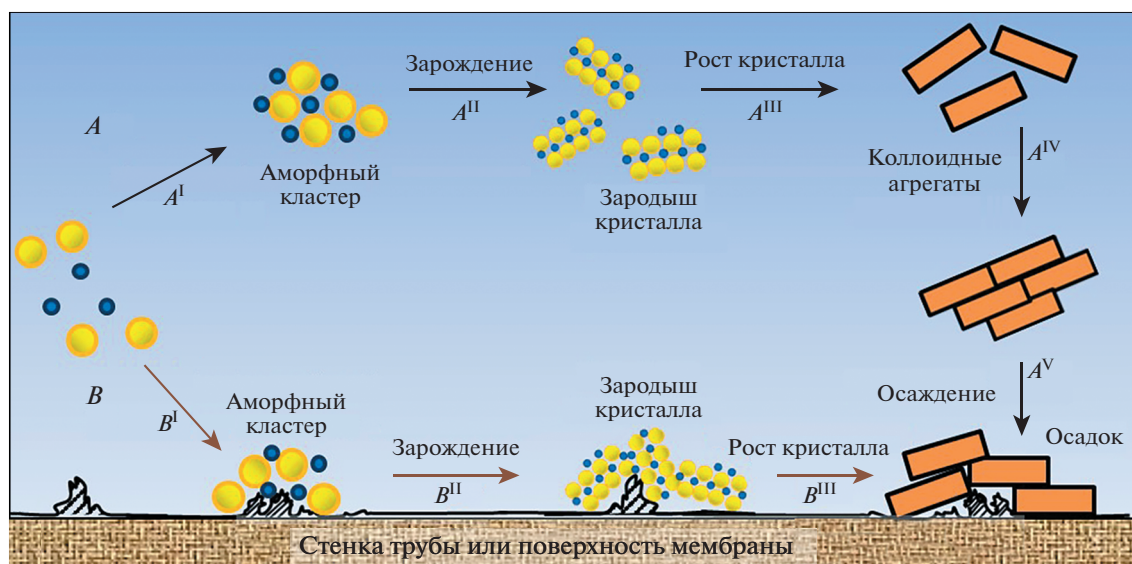


Рис. 1. Схема формирования осадка малорастворимой соли из пересыщенного раствора на поверхности теплоэнергетического оборудования в результате гомогенного (*A*) и гетерогенного (*B*) процессов

по мере увеличения размеров аморфные коллоидные агрегаты перестраиваются в кристаллы и осаждаются на поверхности оборудования (стадия A^V).

На стадии A^{III} происходит рост зародышей до критического размера, превышение которого не дает им самопроизвольно растворяться [3, 32]. Если удастся задержать рост частиц на уровне размеров, превышающих критический, но меньших 10^{-7} м, то система будет коллоидной. Если на стадии A^{III} рост кристаллов не прекращается, происходит образование осадков или шлама в объеме [3]. Процесс *A* является воплощением классической теории кристаллизации (Classical Nucleation Theory – CNT) [23]. При этом на любой стадии процесса *A* возможен переход на процесс *B*. Таким образом, гипотетических вариантов возникновения накипи довольно много.

Предполагается, что в гетерогенном процессе *B* зародыши кристаллов формируются непосредственно на неоднородностях поверхности теплоэнергетического оборудования (дефектах кристаллической решетки стали и других материалов) [13, 23]. Считается, что этот процесс более вероятен, чем гомогенный, поскольку образование двумерных зародышей требует преодоления меньшего энергетического барьера, чем образование трехмерных, при спонтанной гомогенной кристаллизации в объеме [3]. Однако наличие посторонних взвешенных примесей в сетевой воде может приводить и к гетерогенной кристаллизации в объеме (кристаллизация на “затравке”) [3, 32]. Этот процесс будет рассмотрен в данной статье несколько позже.

Вместе с тем, несмотря на расхождения мнений о доминирующем процессе осадкообразования, практически все без исключения авторы единодушны в отношении роли ингибиторов [31, 33]. В водном растворе молекула ингибитора присоединяется либо к первичному кластеру (стадия A^I) [18, 23, 26, 28, 34, 38], либо к зародышу кристалла (стадия A^{II}) [27–29, 39], тормозя их рост. В первом случае должен наблюдаться так называемый “пороговый эффект” [24, 38]. Согласно классической теории зародышеобразования CNT [23] кластеры, не достигшие критического размера (от 1 до 40 нм), термодинамически неустойчивы и должны довольно быстро распадаться. Молекула ингибитора, присоединяясь к такому кластеру, по мнению некоторых авторов [24], тормозит их рост и не дает достичь критических размеров. Такой кластер распадается, а молекула ингибитора высвобождается для присоединения к следующему спонтанно образующемуся по соседству кластеру, способствуя его распаду. Так, переходя от одного кластера к другому, молекулы ингибитора тормозят весь процесс на субстехиометрическом уровне. Следует отметить, что экспериментально существование короткоживущих ассоциатов (кластер–ингибитор) пока никем не доказано, механизм препятствования ингибитора росту кластера непонятен, но, несмотря на это, данная гипотеза приобрела большую популярность.

Гипотеза присоединения ингибитора к зародышу кристалла (второй случай, стадия A^{II}), превысившему критические размеры (стадия A^{III}), имеет косвенные экспериментальные подтверждения. Согласно этой гипотезе, молекулы ингибитора необратимо сорбируются отдельными

центрами роста зародыша, превысившего критические размеры (ребра, грани, дефекты и т.д.) и блокируют их [25]. При этом небольшое количество ингибитора также вызывает задержку роста на субстехиометрическом уровне, но, в отличие от предыдущего варианта (присоединения к первичному зародышу), ингибитор расходуется. Непосредственно локализацию ингибитора экспериментально никому установить не удавалось, но косвенно этот эффект подтвержден многочисленными наблюдениями искажения формы кристаллической решетки кристаллов кальцита и гипса (изменение морфологии кристалла), выделенных в присутствии ингибитора, по сравнению с опытами без него, а также установленным фактом сорбции ингибиторов на поверхности кальцита и гипса [31, 32]. В некоторых случаях присутствие ингибитора приводило к изменению кристаллической формы осадка, например вместо кальцита начинал выделяться ватерит [29, 39]. Дополнительное подтверждение было получено в многочисленных опытах авторов [25, 40] на макрокристаллах малорастворимых солей. Ими было показано, что рост затравочных макрокристаллов кальцита, гидроксипатита и других карбонатов действительно тормозится в присутствии фосфонатов и полиакрилатов.

Помимо блокировки роста кристаллов в литературе рассматриваются еще два вспомогательных механизма: изменение электрокинетического потенциала и комплексообразование. Обнаружено, что сорбция полиакрилатов на кальците [41–43] и фосфонатов на гипсе [44] приводит при определенных условиях к увеличению электрокинетического потенциала зародышей кристаллов карбонатов и сульфатов кальция (к повышению их одноименного электростатического заряда) и торможению процесса агрегации соответствующих коллоидных частиц (стадии A^{IV} и A^V).

Наконец, некоторые авторы полностью или частично приписывают эффект ингибирования процессу комплексообразования между ионами кальция и антискалантом [45–48]. Действительно, фосфонаты (в большей степени) [49] и поликарбоксилаты (в меньшей степени) [50] склонны к образованию устойчивых водорастворимых комплексных соединений с ионами кальция. Однако этот эффект может быть значимым либо при малых степенях пересыщения, либо при больших концентрациях ингибитора.

Следует отметить, что в последние годы стали накапливаться факты, противоречащие приведенным механизмам действия ингибиторов. В частности, в работах [51, 52] авторами было показано, что ингибирование осадков карбоната кальция и сульфата бария поликарбоксилатами и фосфонатами не может быть объяснено электростатическим фактором, так как дзета-потенциалы во всех си-

стемах имели значения в несколько раз меньшие, чем требуется для обеспечения устойчивости коллоидной системы. Более того, в работе [51] на примере сульфата кальция и серии антискалантов впервые удалось показать, что прямая причинно-следственная связь между эффективностью ингибитора и фактом искажения кристаллической решетки гипса отсутствует. Было установлено, что ПВТС искажает форму кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а в растворах РАА и ПАСР искажений не наблюдается. Вместе с тем, ПВТС оказался в этой серии наименее эффективным ингибитором, т.е. $\text{ПАСР} > \text{РАА} > \text{ПВТС}$. Хотя, согласно теории, именно ПАСР должен был бы в этом случае вызывать деформацию кристаллической решетки, а не ПВТС.

Кроме того, накопился большой массив фактов, которые теоретически невозможно объяснить. В частности, различные группы исследователей для одних и тех же ингибиторов и примерно одинаковых экспериментальных условий приводили весьма противоречивые сведения об относительной эффективности антискалантов. Так, например, для карбоната кальция одна группа исследователей сообщала, что по ингибирующей способности $\text{PESA (1500 Да)}^2 > \text{PMA (600 Да)} > \text{РАА (1800 Да)}$, а другая группа, что $\text{РАА (1800 Да)} > \text{PMA (600 Да)} > \text{PESA (1500 Да)}$ (см. [51] и ссылки в этой работе). Для пары фосфонатов в отношении карбонатных отложений разброс мнений оказался еще шире: ингибирующая способность $\text{АТМР} \gg \text{HEDP}$; $\text{АТМР} \approx \text{HEDP}$ и $\text{АТМР} \ll \ll \text{HEDP}$ [51]. Аналогичным образом в процессе ингибирования отложений гипса одни исследователи сообщали, что $\text{РАА (2000 Да)} \gg \text{ПВТС}$, а другие, что $\text{ПВТС} > \text{РАА (1800 Да)}$ (см. [52] и ссылки в этой работе). Проведенное авторами сравнение результатов ингибирующей способности серии ингибиторов в лабораторных статических условиях и последующее испытание в условиях, приближенных к реальным (работа выпарной установки), показали различные, не объяснимые в рамках существующей теории результаты [53].

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЗМОВ ИНГИБИРОВАНИЯ

Вся совокупность накопившихся противоречий привела авторов данной статьи к заключению о том, что существует некий фактор, не учитываемый в современных описаниях механизмов субстехиометрического ингибирования. Для выявления этого фактора в 2018–2020 гг. авторами было развито несколько новых методических подходов, ранее в исследованиях антискалантов не приме-

² Да – Дальтон, внесистемная единица массы, применяемая для масс молекул, атомов, атомных ядер и элементарных частиц.

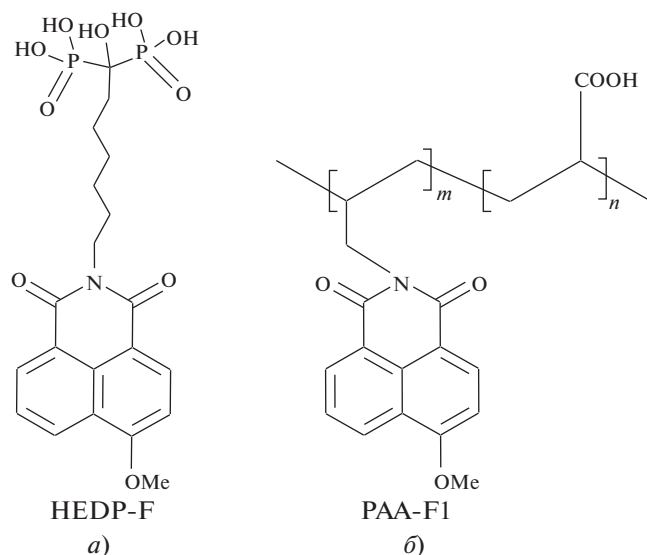


Рис. 2. Структурные формулы HEDP-F (а) и PAA-F1 (б)

нявшихся. Ключевой идеей было встраивание в молекулу ингибитора флуоресцентных меток, что позволило бы в реальном времени проследить за поведением антискаланта и определить места его локализации в процессе накипеобразования.

Для решения этой задачи авторами были синтезированы новые, не описанные ранее флуоресцентные аналоги полиакрилата (PAA-F1) [54] и α -гидрокси-бис-фосфоната (HEDP-F) [19, 55] (рис. 2, см. табл. 1). Для обоих аналогов флуоресцентной платформой являлся 1,8-нафталиимид. В качестве независимых вспомогательных методов, дополняющих флуоресцентную микроскопию, были использованы метод прямого подсчета частиц (счетчик частиц в жидкой фазе) [19, 56, 57], а также никем ранее не описанный метод лазерного динамического светорассеяния эталона (ЛДСЭ) [20, 58].

Уже первые эксперименты по визуализации ингибитора HEDP-F в процессе выделения гипса из модельных пересыщенных растворов при комнатной температуре в статических условиях [19] выявили парадоксальный эффект. Вопреки ожиданиям, ингибитор (рис. 3, а) не взаимодействовал с фазой гипса (палочкообразные кристаллы), а образовывал собственную фазу $\text{Ca}_2\text{HEDP-F}$ (зеленые сферические кристаллы). Более того, в обратноосмотической установке те же кристаллы $\text{Ca}_2\text{HEDP-F}$ образовывались уже в исходном питающем растворе, а также в концентрате, причем задолго до наступления момента насыщения для гипса (рис. 3, б) [59]. Таким образом, еще до начала обессоливания ингибитор оказывался дезактивированным, но ингибирование, тем не менее, наблюдалось.

Аналогичный эффект был зафиксирован при обессоливании модельного раствора гипса на уста-

новке обратного осмоса в присутствии PAA-F1 (рис. 4) [57]. Ингибитор формировал собственную фазу $\text{Ca}_n\text{PAA-F1}$ (сферические зеленые частицы), а бесцветные кристаллы гипса не обнаруживали присутствия следов антискаланта ни на своей поверхности, ни внутри кристалла.

Согласно полученным авторами данных по визуализации процесса осаждения гипса исключалась возможность воздействия антискаланта HEDP-F на процесс выделения гипса на стадиях зарождения и роста зародышей $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В исследованных системах вообще не наблюдалось никакого взаимодействия гипса с HEDP-F или PAA-F1. Тем не менее, судя по опытам без ингибитора (“холостым” опытам), осадкообразование происходило весьма эффективно.

Для снятия этого противоречия авторами данной статьи была выдвинута гипотеза об определяющей роли посторонних взвешенных частиц нано/микроразмера, присутствующих в любом водном растворе [19, 20, 57, 58]. Согласно этой гипотезе кристаллизация малорастворимых солей в объеме водной фазы всегда протекает по гетерогенному механизму с формированием зародышей кристаллов на частичках пыли, выступающей в роли темплата (“затравки”) новой фазы и вещества, способствующего кристаллизации. Ингибитор, введенный в систему, конкурирует за эти центры кристаллизации, сорбируясь на которых блокирует поверхность частичек пыли от накипеобразующих ионов. Сокращение числа зародышей ведет, в свою очередь, к замедлению накипеобразования.

Действительно, методом ЛДСЭ с использованием в качестве эталонов нанодисперсий диоксида кремния [58] и серебра [20] авторам данной работы удалось количественно подтвердить сокращение числа зародышей гипса в растворах АТМР на стадии нуклеации. Однако решающие результаты были получены прямым измерением числа посторонних взвешенных частиц в водной фазе с помощью счетчика частиц [19, 56, 57, 59]. Действительно, в исходных рассолах хлорида кальция и сульфата натрия, приготовленных на дистиллированной воде для экспериментов по обратному осмосу, как и в самой этой воде, были обнаружены сотни тысяч взвешенных частиц в 1 мл раствора (табл. 2).

Здесь уместно отметить, что регистрируемые счетчиком SLS-1100 взвешенные частицы существенно отличаются от тех, которые фиксируются общепринятым в теплоэнергетике фотоколориметрическим методом как “содержание взвешенных веществ” по ГОСТ 3351-74, согласно которому регистрируются только частицы размером 600 нм и более.

Поскольку энергетический барьер образования зародышей кристаллов в присутствии посто-

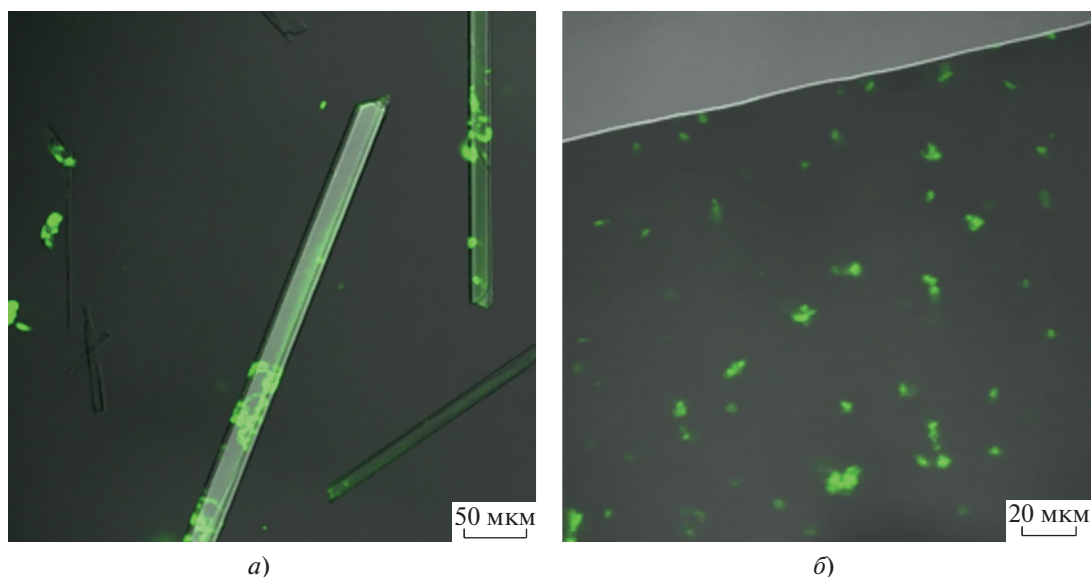


Рис. 3. Изображения жидкой фазы, полученные с помощью флуоресцентного микроскопа в пересыщенном в статических условиях растворе гипса [19] (а) и в не насыщенном по гипсу концентрате установки обратного осмоса в присутствии HEDP-F [59] (б)

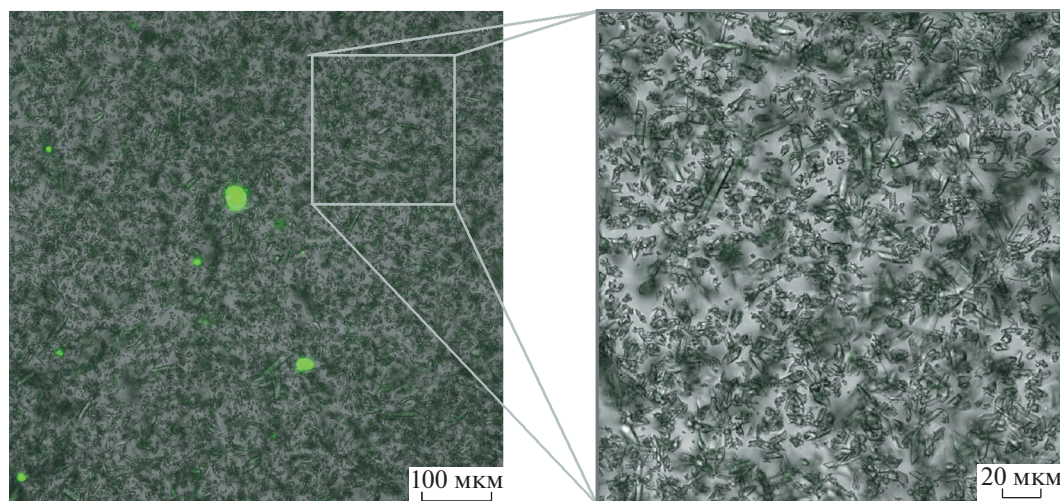


Рис. 4. Изображения жидкой фазы, полученные с помощью флуоресцентного микроскопа в концентрате насыщенного раствора гипса в присутствии PAA-F1 в установке обратного осмоса при коэффициенте концентрирования питающего раствора $K = 3$ [57]

ронных пылевидных частичек существенно ниже такового для спонтанной гомогенной агрегации [23], то совершенно очевидно, что формирование зародышей будет происходить именно на частицах нано/микрочастиц, а не по гомогенному механизму. Как видно из данных табл. 2, даже специальным образом очищенные химические реактивы (KCl , HNO_3) всегда содержат взвешенные частицы. Нужно отметить, что такие современные

счетчики, как SLS-1100, детектируют только частицы размером 100 нм и более. Однако в результате комбинированного использования счетчика частиц SLS-1100 и лазерного динамического рассеяния авторами [60] было показано, что количество частиц с размерами от 1 до 100 нм будет во много раз больше, чем зафиксированное счетчиком число частиц для фракций размерами, превышающими 100 нм. Именно с нано- и микрочастицами, су-

Таблица 2. Содержание взвешенных частиц в водной фазе, измеренное счетчиком частиц SLS-1100

Исследуемый образец	Концентрация растворенного вещества, моль/дм ³	Кумулятивное содержание частиц, тыс. шт. в 1 см ³ размером не менее				Литературный источник
		100 нм	200 нм	300 нм	500 нм	
Вода дистиллированная, (электрическая проводимость 2 мкСм/см)	55.55	390	97	20	16	[57, 59]
CaCl ₂	0.015	1800	200	76	39	[57, 59]
Na ₂ SO ₄	0.015	1550	185	73	32	[57, 59]
Вода деионизированная (электрическая проводимость 5.5 мкСм/м)	55.55	0.66	0.08	0.04	0.01	[56]
Азотная кислота Finute (производитель Avantor Performance Materials Ltd, США)*	70%-ный раствор в воде	4.7	0.3	0.04	0.03	[61]
KCl, 99.0–100.5% (производитель CAS 7447-40-7 Sigma-Aldrich)	0.10**	268	32	14	7	[61]
	0.10***	1.5	0.024	0.010	0.006	[61]

* Азотная кислота с лимитированным содержанием взвешенных частиц, специально выпускаемая для микроэлектроники; измерения выполнены специально для данного обзора.

** Раствор KCl готовили на деионизированной воде, но не фильтровали; видимых взвешенных частиц не содержит; измерения выполнены специально для данного обзора.

*** Раствор KCl, приготовленный на деионизированной воде, фильтровали через шприцевой фильтр MILLEX-GV с мембраной 200 нм.

Таблица 3. Кумулятивное количество взвешенных частиц в водопроводной воде различных муниципальных образований [61]

Город, страна	Кумулятивное содержание частиц, тыс. шт. в 1 см ³ пробы, размером не менее			
	100 нм	200 нм	300 нм	500 нм
Бургас, Болгария	417	124	38	15
Штраубинг, Германия	417	93	28	11
Москва, Россия	299	53	14	6
Плайя Параисо, Испания	322	249	146	102
Пула, Хорватия	424	243	100	47
Римини, Италия	303	160	53	24
Амстердам, Нидерланды	280	105	36	16
Сан-Франциско, США	366	140	52	25
Рим, Италия	437	136	38	15
Ницца, Франция	380	228	111	57

для по последним результатам исследований авторов данной статьи, взаимодействует ингибитор.

ВЛИЯНИЕ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ НА ПРОЦЕССЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ И ИНГИБИРОВАНИЯ

Вода реальных объектов, без сомнения, содержит нано- и микрочастицы в неизмеримо больших количествах, чем лабораторные образцы.

В частности, авторами были проанализированы образцы водопроводной воды различных муниципальных образований, собранные летом 2019 г. [61] (табл. 3). Как видно из данных этой таблицы, общее содержание взвешенных частиц варьируется примерно в одинаковых пределах от 280000 до 440000 в 1 см³. При этом различия в крайних значениях лишь немного превышают погрешность измерения. К сожалению, в теплоэнергетике при оценке качества подпиточной воды опре-

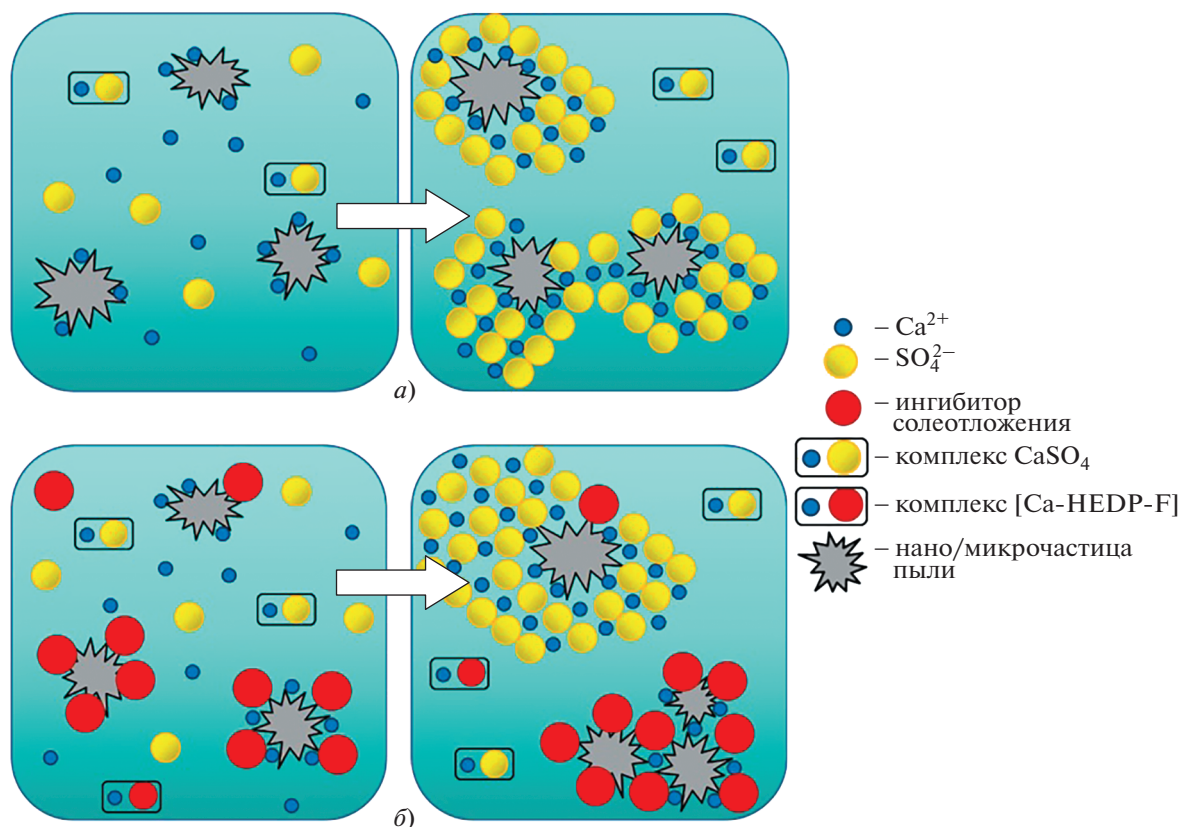


Рис. 5. Схема формирования зародышей гипса в объеме водной фазы по гетерогенному неклассическому процессу *C* в пересыщенном растворе без ингибитора HEDP-F (*a*) и в его присутствии (*б*)

деляют общее солесодержание (жесткость), щелочность, pH, содержание кальция и железа (в отдельных случаях), но не концентрацию и природу взвешенных нано/микропримесей. Между тем, последние данные авторов показывают, что ингибитор расходуется именно на блокировку нано/микропримесей, а не на сорбцию на поверхности кристаллов гипса и барита [56, 57].

Таким образом, наряду с классическим гомогенным процессом (*A*) следует рассматривать также неклассический вариант гетерогенного зародышеобразования в водной фазе (*C*) [23]. Он отличается от процесса *A* (см. рис. 1) только стадией нуклеации A^I (формирование аморфного кластера), и в нем предусматривается наличие в воде гетерогенных твердых примесей (нано/микрочастиц пыли), которые становятся центрами зародышеобразования кристаллов накипи (“затравкой”) (рис. 5, *a*). Тогда получается, что ингибитор блокирует на стадии A^I не поверхность аморфного кластера малорастворимой соли, а пылевидные нано/микрочастицы (рис. 5, *б*).

Действительно, в работе Громова [36] было убедительно показано, что интенсивность формирования осадков на мембранах обратного осмоса напрямую зависит от содержания в воде посто-

ронных взвешенных частиц (процесс *C*). Однако в современной литературе порой без достаточных к тому оснований предпочтение отдается гомогенному процессу *A* [18, 26, 28, 34].

Выпадение фактора влияния пылевидных фоновых нано/микропримесей на процесс осадкообразования из поля зрения исследователей позволяет объяснить многие из отмеченных в начале обзора противоречий. В частности, становится понятным, почему, работая в лаборатории с водой одной жесткости и одного качества по взвешенным макрочастицам, исследователь не может воспроизвести эффект ингибирования для реальной воды той же жесткости, но с другой, не учитываемой им, концентрацией нано/микропыли. Также становятся понятными расхождения в оценках относительной эффективности ингибирования, представленных разными группами исследователей для одного и того же набора ингибиторов, поскольку концентрация и природа нанопыли была, по-видимому, различной, но в исследованиях этот компонент ни одной из групп не учитывался, и т.д.

Необходимо отметить, что природа (химический и фазовый состав) пылевидных примесей пока не вполне ясна и мало изучена. Здесь пред-

стоит еще большая и длительная работа. Однако совершенно ясно, что метод флуоресцентных меток [62] открывает невиданные до настоящего момента возможности по уточнению и пересмотру сложившихся представлений о теории действия ингибиторов.

Вместе с тем, введение параметра, учитывающего концентрацию фоновых нано/микрочастиц в образцах воды водооборотных систем, в повседневную практику общего анализа воды позволит сервисным компаниям со временем существенно повысить эффективность применения ингибиторов субстехиометрического типа на объектах теплоэнергетики и станциях обессоливания.

ВЫВОДЫ

1. Применение флуоресцентно меченных ингибиторов солеотложения позволяет визуализировать процесс взаимодействия антискаланта на разных этапах формирования осадка солей жесткости.

2. При формировании зародышей кристаллов солеотложений гипса доминирующим является не механизм спонтанной гомогенной ассоциации ионов кальция и сульфата (как это предполагалось ранее), а гетерогенный механизм сорбции этих ионов на частицах нанопыли. Соответственно, ингибитор блокирует не зародыш кристалла гипса, а поверхность посторонних нано- и микрочастиц.

3. Современные физико-химические методы анализа, такие как лазерное динамическое светорассеяние, прямое использование счетчика частиц в жидкой фазе, а также флуоресцентная визуализация распределения ингибитора солеотложения в рабочей системе, способствуют пониманию реальных механизмов процесса ингибирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Scaling** of reverse osmosis membranes used in water desalination: Phenomena, impact, and control; future directions / A. Matin, F. Rahman, H.Z. Shafi, S.M. Zubair // *Desalination*. 2019. V. 455. P. 135–157. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.12.009>
2. **A dynamic** scale location monitor method to predict oil-field blockage during water flooding / W. Kang, T. Wang, H. Zhang, X. Hou, X. Zhang, T. Zhu, C. Chen, H. Yang // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 191. P. 107168. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107168>
3. **Балабан-Ирменин Ю.В., Рудакова Г.Я., Маркович Л.М.** Применение антинакипинов в энергетике низких параметров. М.: Новости теплоснабжения, 2011.
4. **Scale Inhibitors Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2016–2024.** <https://www.transparencymarketresearch.com/>
5. **Williams A.E.** Scale prevention and removal // *Eng. Boiler House Rev.* 1948. V. 63. № 6. P. 209–214.
6. **Harada T., Yamashita S.** Scale prevention by the addition of Calgon. I. Natural circulation apparatus // *Kenkyu Hokoku – Nippon Senbai Kosha Chuo Kenkyusho*. 1955. № 92. P. 31.
7. **Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.** Комплексоны и комплексопаты металлов. М.: Химия, 1988.
8. **MONSANTO Technical Bulletin 53–39 (T) ME Multifunctional Metal Ion Control Agents in Aqueous Solutions // Dequest 2040, 2050 and 2060 Product Series**, 1983.
9. **Hasson D., Shemer H., Sher A.** State of the art of friendly “green” scale control inhibitors: A review article // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. Is. 12. P. 7601–7676. <https://doi.org/10.1021/ie200370v>
10. **Современное состояние разработок биоразлагаемых ингибиторов солеотложений для различных систем водопользования (обзор) / К.И. Попов, Н.Е. Ковалева, Г.Я. Рудакова, С.П. Комбарова, В.Е. Ларченко // Теплоэнергетика.** 2016. № 2. С. 46–58. <https://doi.org/10.1134/S0040363616010094>
11. **Phosphorus** chemistry: from small molecules, to polymers, to pharmaceutical and industrial applications / K.E. Papathanasiou, M. Vassaki, A. Spinthaki, F.-E. G. Alatzoglou, E. Tripodianos, P. Turhanen, K.D. Demadis // *Pure Appl. Chem.* 2019. V. 91. Is. 3. P. 421–441. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-1012>
12. **Amjad Z.** Kinetic and morphological investigation of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale formation on heat exchanger surfaces in the presence of inhibitors // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2017. V. 6. Is. 3. P. 276–290. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2017-6-3-4>
13. **Дрикер Б.Н., Протазанов А.А., Цирульникова Н.В.** Ингибиторы многоцелевого назначения для водоподготовки промышленных предприятий и энергетике // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение.* 2019. № 9 (141). С. 44–49.
14. **Балабан-Ирменин Ю.В.** Применение антинакипинов в энергетике низких параметров // *Энергосбережение и водоподготовка.* 2015. № 3 (95). С. 14–22.
15. **Zhang T.H., Liu X.Y.** Nucleation: what happens at the initial stage? // *Angew. Chem.* 2009. V. 48. Is. 7. P. 1308–1312. <https://doi.org/10.1002/anie.200804743>
16. **New insights** on early stages of RO membranes fouling during tertiary wastewater desalination / W. Ying, N. Siebdrath, W. Uhl, V. Gitis, M. Herzberg // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 466. P. 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.027>
17. **Abdel-Aal E.A., Abdel-Ghafar H.M., El Anadouli B.E.** New findings about nucleation and crystal growth of reverse osmosis desalination scales with and without inhibitor // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. Is. 10. P. 5133–5137. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01091>

18. **Investigating** the development and reproducibility of heterogeneous gypsum scaling on reverse osmosis membranes using real-time membrane surface imaging / J. Benecke, M. Haas, F. Baur, M. Ernst // *Desalination*. 2018. V. 428. P. 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.025>
19. **An insight** into the mechanisms of the scale inhibition: A case study of a novel task-specific fluorescent-tagged scale inhibitor location on gypsum crystals / M. Oshchepkov, S. Kamagurov, S. Tkachenko, A. Ryabova, K. Popov // *ChemNanoMat*. 2019. V. 5. Is. 5. P. 586–592. <https://doi.org/10.1002/cnma.201800660>
20. **A new insight** into the mechanism of the scale inhibition: DLS study of gypsum nucleation in presence of phosphonates using nanosilver dispersion as an internal light scattering intensity reference / K. Popov, M. Oshchepkov, E. Afanas'eva, E. Koltinova, Y. Dikareva, H. Rönkkömäki // *Colloids Surf., A*. 2019. V. 560. P. 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.015>
21. **Балабан-Ирменин Ю.В.** Определение оптимальной концентрации антинакипинов при использовании в системах теплоснабжения // *Новости теплоснабжения*. 2011. № 7. С. 16–20.
22. **Ларин А.Б., Карпычев Е.А.** Вопросы и проблемы энерго- и ресурсосбережения на ТЭС // *Энергосбережение и водоподготовка*. 2018. № 1. С. 3–11.
23. **Crystal** nucleation in liquids: Open questions and future challenges in molecular dynamics simulations / G.C. Soso, J. Chen, S.J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, A. Michaelides // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. Is. 12. P. 7078–7116. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00744>
24. **Elliott M.N.** Scale control by threshold treatment // *Desalination*. 1970. V. 8. Is. 2. P. 221–236. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)80231-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)80231-3)
25. **Reddy M.M., Nancollas G.H.** Calcite crystal growth inhibition by phosphonates // *Desalination*. 1973. V. 12. Is. 1. P. 61–73. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)80175-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)80175-7)
26. **Васина Л.Г., Гусева О.В.** Предотвращение накипеобразования с помощью антинакипинов // *Теплоэнергетика*. 1999. № 7. С. 35–38.
27. **Mechanisms** of mineral scale inhibition / B.M. Tomson, G. Fu, M.A. Watson, A.T. Kan // *SPE Prod. Facil.* 2003. V. 18. Is. 3. P. 192–199. <https://doi.org/10.2118/84958-PA>
28. **Дрикер Б.Н., Смирнов С.В.** О механизме ингибирования минеральных отложений органическими фосфонатами // *Энергосбережение и водоподготовка*. 2003. № 1. С. 39–41.
29. **Investigation** of scale inhibition mechanisms based on the effect of scale inhibitor on calcium carbonate crystal forms / G. Zhang, J. Ge, M. Sun, B. Pan, T. Mao, Z. Song // *Sci. China, Ser. B: Chem.* 2007. V. 50. P. 114–120. <https://doi.org/10.1007/s11426-007-0010-3>
30. **Чаусов Ф.Ф.** Влияние адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из сильно пересыщенных растворов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2012. Т. 55. № 1. С. 32–37.
31. **Liu L., He A.** Research progress of scale inhibition mechanism // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 955–959. P. 2411–2414. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.955-959.2411>
32. **Hoang T.A.** Mechanisms of scale formation and inhibition // *Mineral Scales and Deposits, Scientific and Technological Approaches* / Eds Z. Amjad, K. Demadis. 1st ed. Elsevier, 2015. P. 47–83.
33. **Al-Roomi Y.M., Hussain K.F.** Potential kinetic model for scaling and scale inhibition mechanism // *Desalination*. 2016. V. 393. P. 186–195. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.07.025>
34. **Benecke J., Rozova J., Ernst M.** Anti-scale effects of select organic macromolecules on gypsum bulk and surface crystallization during reverse osmosis desalination // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 198. P. 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.068>
35. **Crystallization** of CaCO₃ in aqueous solutions with extremely high concentration of NaCl / M. Qian, Y. Zuo, Z. Chen, X. Yin, Y. Liu, W. Yang, Y. Chen // *Crystals*. 2019. V. 9. Is. 12. P. 647. <https://doi.org/10.3390/cryst9120647>
36. **Громов С.Л.** Осадкообразование в рулонных обратноосмотических и нанофильтрационных элементах и способы его предотвращения // *Теплоэнергетика*. 2014. № 6. С. 49–58. <https://doi.org/10.1134/S0040363614060034>
37. **Эмануэль Н.М., Кнопере Д.Г.** Курс химической кинетики: учеб. для хим. фак. ун-тов. М.: Высшая школа, 1984.
38. **The threshold** scale inhibition phenomenon / K.G. Cooper, L.G. Hanlon, G.-M. Smart, R.E. Talbot // *Desalination*. 1979. V. 31. Is. 1–3. P. 257–266. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)88526-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)88526-4)
39. **Investigation** of scale inhibition mechanisms based on the effect of HEDP on surface charge of calcium carbonate / G. Ji-jiang, W. Yang, Z. Gui-cai, J. Ping, S. Mingqin // *Tenside, Surfactants, Deterg.* 2016. V. 53. Is. 1. P. 29–36. <https://doi.org/10.3139/113.110407>
40. **Influence** of organic phosphonates on hydroxyapatite crystal growth kinetics / A. Zieba, G. Sethuraman, F. Perez, G.H. Nancollas, D. Cameron // *Langmuir*. 1996. V. 12. Is. 11. P. 2853–2858. <https://doi.org/10.1021/la950842p>
41. **Adsorption** of PAA on surface of CaCO₃ particles and its effect on dispersion and fluid of CaCO₃ suspensions / S. Li, S. Deng, Q. Chen, Q. Ran, S. Wu // *J. Polym. Eng.* 2010. V. 30. Is. 8. P. 480–493. <https://doi.org/10.1515/POLYENG.2010.30.8.479>
42. **Jada A., Erlenmeyer S.** Zeta potential of calcium carbonate precipitated in the presence of sodium polyacrylates // *J. Colloid Sci. Biotechnol.* 2012. V. 1. Is. 1. P. 129–136. <https://doi.org/10.1166/jcsb.2012.1013>
43. **Eriksson R., Merta J., Rosenholm J. B.** The calcite/water interface: I. Surface charge in indifferent electrolyte

- media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 313. Is. 1. P. 184–193.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.034>
44. **Anti-scaling** study on phosphate rock flotation wastewater / Z. Han, Z. Liu, Q. Zhang, Y. Meng // *Desalin. Water Treat.* 2018. V. 101. P. 53–60.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21716>
 45. **Phong N.T.P.** Effect of chelates on the calcium carbonate inhibition efficiency of organic phosphonate (DET-PMP) // *Vietnam J. Chem.* 2005. V. 43. Is. 6. P. 783–787.
 46. **Kamali S., Arefinia R.** Effect of PAAT as an environmentally friendly terpolymer on the scale inhibition of CaCO_3 in artificial seawater: chemical and electrochemical study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. Is. 2. P. 627–635.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05943>
 47. **Inhibition** of calcium carbonate and sulfate scales by a non-phosphorus terpolymer AA-APEY-AMPS / Y. Bu, Y. Zhou, Q. Yao, Y. Chen, W. Sun, W. Wu // *Desalin. Water Treat.* 2016. V. 57. Is. 5. P. 1977–1987.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.979443>
 48. **Inhibition** of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 and CaSO_4 precipitation for industrial recycling water / C. Fu, Y. Zhou, G. Liu, J. Huang, W. Sun, W. Wu // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 10393–10399.
<https://doi.org/10.1021/ie200051r>
 49. **Popov K.I., Rönkkömäki H., Lajunen L.H.J.** Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids // *Pure Appl. Chem.* 2001. V. 73. Is. 10. P. 1641–1677.
<https://doi.org/10.1351/pac200173101641>
 50. **Quantitative** parameters for the sequestering capacity of polyacrylates towards alkaline earth metal ions / C. De Stefano, A. Gianguzza, D. Piazzese, S. Sammartano // *Talanta.* 2003. V. 61. Is. 2. P. 181–194.
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00249-2)
 51. **A comparative** performance evaluation of some novel “green” and traditional antiscalants in calcium sulfate scaling / K. Popov, G. Rudakova, V. Larchenko, M. Tusheva, S. Kamagurov, J. Dikareva, N. Kovaleva // *Adv. Mat. Sci. Eng.* 2016. V. 2016. Article ID 8219437. (9 pages).
<https://doi.org/10.1155/2016/7635329>
 52. **A comparative** performance ranking of some phosphonates and environmentally friendly polymers on CaCO_3 scaling inhibition by NACE protocol / K. Popov, G. Rudakova, V. Larchenko, M. Tusheva, E. Afanas'eva, S. Kombarova, S. Kamagurov, N. Kovaleva // *Desalin. Water Treat.* 2017. V. 69. P. 163–172.
<https://doi.org/10.1010.5004/dwt.2016.0336>
 53. **A comparative** study of phosphonate and phosphorus-free antiscalant efficiency by static and dynamic methods. Do we have reliable tools for an adequate reagent selection? / K. Popov, A. Boglovskiy, A. Gorbunov, O. Guseva, V. Larchenko, G. Rudakova // *Recent Adv. Petrochem. Sci.* 2017. V. 1. Is. 2. P. 17–19.
<https://doi.org/10.19080/RAPSCI.2017.01.555557>
 54. **Synthesis** and properties of novel fluorescent-tagged polyacrylate-based scale inhibitors / K. Popov, M. Oshchepkov, S. Kamagurov, S. Tkachenko, Yu. Dikareva, G. Rudakova // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. Is. 26. P. 45017.
<https://doi.org/10.1002/app.45017>
 55. **Naphthalimide**-functionalized bisphosphonates for fluorescence detection of calcification in soft tissues / A. Oshchepkov, M. Oshchepkov, G. Pavlova, A. Ryabova, S. Kamagurov, S. Tkachenko, S. Frolova, A. Redchuk, K. Popov, E. Kataev // *Sens. Actuators, B.* 2020. V. 314. P. 128047.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128047>
 56. **Barite** crystallization in presence of novel fluorescent-tagged antiscalants / M. Oshchepkov, K. Popov, A. Ryabova, A. Redchuk, S. Tkachenko, J. Dikareva, E. Koltinova // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2019. V. 8. № 4. P. 998–1021.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-12>
 57. **Gypsum** crystallization during reverse osmosis desalination of water with high sulfate content in presence of a novel fluorescent-tagged polyacrylate / M. Oshchepkov, V. Golovesov, A. Ryabova, A. Redchuk, S. Tkachenko, A. Pervov, K. Popov // *Crystals.* 2020. V. 10. Is. 4. P. 309.
<https://doi.org/10.3390/cryst10040309>
 58. **DLS study** of a phosphonate induced gypsum scale inhibition mechanism using indifferent nanodispersions as the standards of a light scattering intensity comparison / K.I. Popov, M.S. Oshchepkov, N.A. Shabanova, Yu.M. Dikareva, V.E. Larchenko, E.Ya. Koltinova // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2018. V. 7. Is. 1. P. 9–24.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-1-2>
 59. **Visualization** of a novel fluorescent-tagged bisphosphonate behavior during reverse osmosis desalination of water with high sulfate content / M. Oshchepkov, V. Golovesov, A. Ryabova, S. Tkachenko, A. Redchuk, H. Rönkkömäki, G. Rudakova, A. Pervov, K. Popov // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 255. P. 117382.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117382>
 60. **Initial** stages of gypsum nucleation: the role of nano/microdust / M. Oshchepkov, K. Popov, A. Kovalenko, A. Redchuk, J. Dikareva, I. Pochitalkina // *Minerals.* 2020. 10 (12). P. 1083.
<https://doi.org/10.3390/min10121083>
 61. **Scale** nucleation natural precursors: a case study of “micro/nanodust” impurities nature in laboratory aqueous samples obtained from Moscow tap water / K. Popov, M. Oshchepkov, A. Kovalenko, A. Redchuk, J. Dikareva, I. Pochitalkina // *Int. J. Corr. Scale Inhib.* 2020. V. 9. Is. 3. P. 1097–11124.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-20>
 62. **Oshchepkov M., Tkachenko S., Popov K.** Synthesis and applications of fluorescent-tagged scale inhibitors in water treatment. A review // *Int. J. Corr. Scale Inhib.* 2019. V. 8. Is. 3. P. 480–511.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-2>

Recent State-of-the-Art of Antiscalant-Driven Scale Inhibition Theory (Review)

**M. S. Oshchepkov^{a, b, *}, G. Ya. Rudakova^{a, c}, S. V. Tkachenko^{a, b}, V. E. Larchenko^a,
K. I. Popov^a, and M. A. Tusheva^{a, c}**

^aJSC "Fine Chemicals R&D Centre", Moscow, 107258 Russia

^bMendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

^cООО NPF "Travers", Moscow, 107023 Russia

*e-mail: maxim.os@mail.ru

Abstract—Application of antiscalants is a worldwide practice for industrial scale formation mitigation. The range of reagents is constantly expanding, and new scale inhibitors are permanently elaborated, including biodegradable ones. An antiscalant-driven scale inhibition theory has formed in the mid-twentieth century, and is up to date with some minor refinements. However, in recent years, the classical views have been increasingly criticized on the grounds of such modern methods as dynamic light scattering, particle counter technique and fluorescent visualization of antiscalant location in industrial and model system's deposits. These methods provide a better understanding of scale inhibition mechanisms. In a present review the major mechanisms of scale inhibition are critically examined, and a hypothesis on the dominating role of solid impurities interaction with antiscalant is formulated. According to this hypothesis, the scale crystals nucleation in the bulk aqueous medium is a heterogeneous process, catalyzed by foreign solid nano/microdust particles, serving as crystallization templates (seeds). Thus, an antiscalant competes for these templates with the scale forming ions, blocks the background seeds, and reduces therefore the number of potential crystallization centers. In this way, the scale inhibitor slows down the scale formation due to the foreign seeds isolation, but not via direct interaction with the nuclei of a sparingly soluble salt.

Keywords: thermal engineering, scale formation, scale inhibitors, scale inhibition mechanisms, fluorescence, reverse osmosis