

Видоспецифичная альгицидная активность нитрило-трис-метиле́нфосфонатоцинката в охлаждающей воде теплоэнергоцентрали

© 2025. Ф. Ф. Чаусов¹, д. х. н., в. н. с., М. А. Шумилова¹, к. х. н., в. н. с.,
П. А. Глушко², студент, Н. Н. Пастухова³, вед. технолог,
В. А. Яковлев³, инженер-технолог, З. З. Тимербаева³, инженер-технолог,
Р. В. Мустакимов³, руководитель лаборатории,

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,

²Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18,

³Ижевский электромеханический завод «Купол»,
426003, Россия, г. Ижевск, ул. Песочная, д. 3,
e-mail: chaus@udman.ru

Отходы растворов цинкования, образующиеся на большом числе промышленных предприятий и содержащие значительное количество ионов цинка, являются опасными экотоксикантами. Использование солей цинка из отработанных гальванических растворов позволяет получить на их основе эффективные ингибиторы коррозии и биообрастаний. В работе представлены результаты испытаний ингибитора коррозии, солеотложений и биообрастаний $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, полученного на основе отходов гальванических производств цинкования, на альгицидную активность по отношению к *Chrysococcus rufescens*, *Nitzschia biacricula* и *Melosira varians*, обнаруженным в поступающей речной воде и системе оборотного охлаждения теплоэнергоцентрали. После начала введения ингибитора обнаружено снижение разнообразия видов, а также общей численности водорослей. Установлено, что исследованный реагент обладает наибольшей альгицидной активностью по отношению к *Chrysococcus rufescens*: зафиксировано снижение численности клеток на 65% в течение трёх дней действия реагента с концентрацией 5 мг/дм³. Определено, что концентрация железа и меди в исходной речной воде и в системе охлаждения оставалась практически неизменной, что подтверждает свойства исследуемого комплекса как ингибитора коррозии.

Ключевые слова: нитрило-трис-метиле́нфосфонатоцинкат, отходы электролита цинкования, альгицид.

Species-specific algicidal efficiency of nitrilo-tris(methylenephosphonato)zincate in the cooling water of thermal power plant

© 2025. F. F. Chausov¹ ORCID: 0000-0003-4950-2370, M. A. Shumilova¹ ORCID: 0000-0001-5582-0258,
P. A. Glushko² ORCID: 0009-0006-2989-1806, N. N. Pastukhova³ ORCID: 0009-0007-6031-9821,
V. A. Yakovlev³ ORCID: 0009-0004-2066-6923, Z. Z. Timerbaeva³ ORCID: 0009-0003-8594-3816,
R. V. Mustakimov³ ORCID: 0009-0002-4078-7058

¹Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
34, T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,

²Kazan Federal University,
18, Kremlevskaya St., Kazan, Russia, 420008,

³Izhevsk Electromechanical Plant “Kupol”,
3, Pesochnaya St., Izhevsk, Russia, 426003,
e-mail: chaus@udman.ru

Waste of the zinc-contain galvanic solutions generated at a large number of industrial enterprises is one of the most dangerous ecotoxicants. The paper presents the results of testing the corrosion, salt deposition and biofouling inhibitor $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, obtained from galvanizing plants waste, for algicidal activity against *Chrysococcus rufescens*, *Nitzschia biacricula* and *Melosira varians*. In the river water sample, single algal cells of two species were found: *Cyclotella menengiana* and *Chrysococcus rufescens*. In water samples from the circulating cooling system, the number of algal cells significantly exceeded the number of cells in the river water. After the inhibitor was introduced, a decrease

in the diversity of Bacillariophyceae species from 18 to 9 was observed, as well as a decrease in the total number of algae. *Melosira varians* and *N. biacrulea* remained dominant species, but their number decreased by 2 times. After 3 days of inhibition, the total content of algae decreased by 17.4%. It has been established the studied reagent has the greatest algicidal activity to *C. rufescens*: a 65% decrease in the number of cells was recorded within three days of the reagent action with a concentration of 5 mg/dm³. It was determined that iron and copper in the river water and in the cooling system remained virtually unchanged, which confirms the properties of the studied complex as a corrosion inhibitor. The ability to use one reagent instead of several commonly used ones (corrosion inhibitor, antiscaling agent and bactericide) without reducing the efficiency of water treatment allows for a reduction in the costs of maintaining the water chemistry regime of the thermal power plant's circulating cooling system.

Keywords: nitrilo-tris(methylenephosphonato)zincate, spent zinc galvanic solution, algicides.

Гальванические отходы образуются на большом количестве предприятий, общее количество которых в Российской Федерации превышает 7000 гальванических цехов [1]. Отработанные электролиты содержат значительное количество тяжёлых металлов и являются одними из самых опасных экотоксикантов. Хотя сбрасываемые отработанные растворы гальванических ванн составляют 0,2–0,3% от общего количества промышленных стоков, содержание экотоксикантов в них доходит до 70% от общего количества поллютантов, содержащихся в сточных промышленных водах [2].

Кроме загрязнения окружающей среды, потери отработанных электролитов влекут за собой затраты предприятий на ежегодную закупку материалов. Нагрузка на очистные сооружения при сливе гальванических отходов влечёт за собой частые «проскоки» по металлам, и, как следствие, высокие штрафы. Среднее содержание солей металлов в ванне составляет 100–200 г/дм³, при этом использование их осуществляется лишь на 30–40%. Ежегодные затраты, приходящиеся на закупку солей цветных металлов для одной ванны объёмом 500 дм³, доходят до 150 тыс. руб. На одном производстве в среднем содержится около 10 гальванических ванн; следовательно, общие затраты в год только на химикаты составляют 1,5–3,0 млн руб. Стоимость цветных металлов, сбрасываемых в сточные воды за год, достигает 1–2 млн руб. [3, 4]. Таким образом, использование солей металлов из отработанных гальванических растворов и получение на их основе новых функциональных материалов даст высокий эколого-экономический эффект.

Цель работы – исследование эффективности реагента комплексного действия – ингибитора коррозии, солеотложений и биообрастаний $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, полученного на основе отходов гальванических производств цинкования, и определение его видоспецифичной альгицидной активности по отношению к водорослям, в частности, *Chrysococcus rufescens*, *Nitzschia biacrulea* и

Melosira varians, для защиты от биообрастаний системы оборотного охлаждения (СОО) теплоэнергоцентрали (ТЭЦ).

Объекты и методы исследования

Объектом исследования при разработке схемы утилизации был цинковый концентрат, выделенный из пастообразного отхода гальванического производства по нанесению цинковых покрытий [5]. Гидрометаллургический передел заключался в растворении шлама в 1М растворе серной кислоты при нагревании с величиной pH 1,0–1,05, после чего раствор обрабатывали 20% суспензией хлорной извести для перевода ионов железа, присутствующих в качестве примеси, в осадок. К полученному фильтрату добавляли 10% раствор гидроксида натрия для выпадения в осадок гидроксидов цинка, хрома и недоокисленного железа. Отделённый и высушенный осадок подвергали повторному гидрометаллургическому переделу; на последней стадии цинк из раствора осаждали 5% раствором карбоната натрия, создавая, таким образом, концентрат цинка.

Ингибитор коррозии, солеотложений и биообрастаний $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, полученный из цинкового концентрата по описанным методикам [6, 7], был испытан на соответствие ТУ 20.59.52.193-004-07502963-2019 «Ингибитор коррозии и солеотложений ЭФИКС» по приведённым в них методикам.

Видовой состав водорослей в исходной воде, полученной из источника водоснабжения ТЭЦ, и в воде СОО через 1 и 3 дня после введения полученного ингибитора в дозировке 5 мг/дм³ определяли методом световой микроскопии после предварительной фиксации формалином. Микроскопические исследования проводили при помощи микроскопа БИОЛАМ-2 (Россия). Подсчёт клеток водорослей в полях зрения осуществляли с использованием камеры Горяева; идентифицировали водорослевые клетки с применением справочной литературы [8–12].

Результаты и обсуждение

Исходная вода из реки характеризовалась как прозрачная, бесцветная, с ощутимым землистым запахом, наблюдались единичные взвешенные частицы размером до 0,1 мм. Пробы воды из системы циркуляционного охлаждения (в течение всех дней отбора) были зеленоватого цвета, без запаха, содержали разное количество взвеси и осадка. В первые двое суток после ввода ингибитора фиксировали максимальное количество взвеси – 11 мг/дм³, так как ингибитор вымывал старые отложения из системы. На третьи сутки работы комплекса СОО переходил в установившийся водно-химический режим, концентрация взвеси уменьшалась до 4 мг/дм³. При микроскопическом исследовании проб воды (рис. 1) видно отличие количества осадков, присутствующих в исходной речной воде (а) и в воде СОО (б). В исходной пробе речной воды встречались единичные водорослевые клетки, при этом удалось обнаружить два вида водорослей – *Cyclotella meneghiniana* и *Chrysococcus rufescens*.

В пробах воды СОО количество водорослевых клеток значительно выше, чем в исходной воде. Это связано с более благоприятными условиями обитания: оптимальной температурой и более высокой минерализацией воды. В пробе на первый день после начала обработки ингибитором было определено 36 видов, на третьи сутки – 27.

Численно преобладающим среди прочих видов являлся представитель Chrysophyceae – *Chrysococcus rufescens* (рис. 2), – широко распространённый вид, способный существовать в широком диапазоне внешних условий и выдерживать их значительные изменения. Среди Diatomeae значительно преобладали *Nitzschia biacrula*, *Melosira varians* и *Surirella brebissonii*; последний предпочитает водоёмы с высокой минерализацией.

Многие из обнаруженных видов типичны для водоёмов с высоким содержанием электролитов, карбонатов и являются алкалофилами (*Achnanthes brevipes*, *Ulnaria ulna*, *Diatoma moniliformis*, *Navicula tripunctata*), либо встречающимися повсеместно эврибионтами (*Coc-*

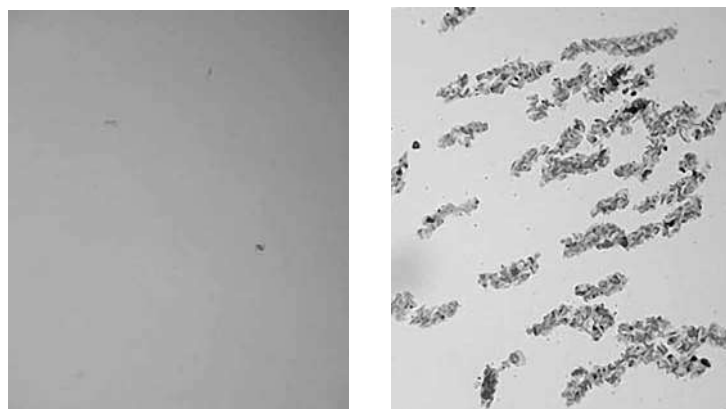


Рис. 1. Микрофотографии проб исходной воды (а) и воды циркуляционной системы оборотного охлаждения теплоэнергоцентрали (СОО ТЭЦ) (б). Увеличение ×90

Fig. 1. Micrographs of the river water samples (a) and water from the circulation cooling system (CCS) of the thermal power plant (b). Magnification ×90

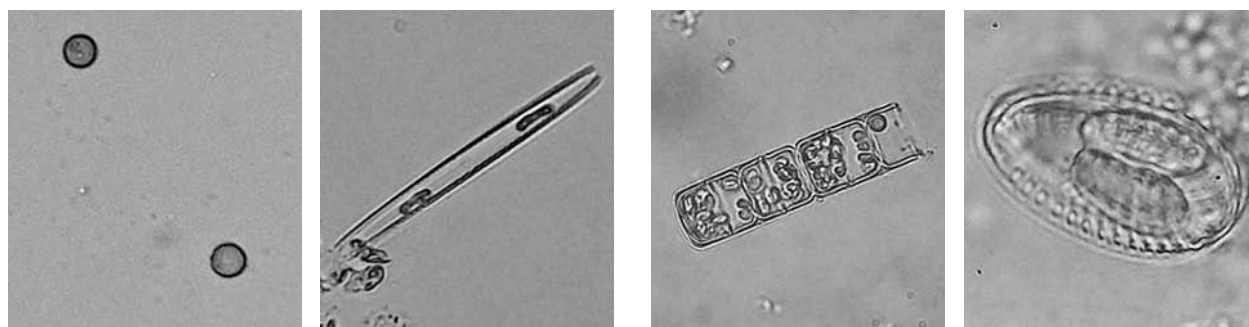


Рис. 2. Типичные представители водорослевой флоры проб воды из СОО ТЭЦ: *Chrysococcus rufescens* (а), *Nitzschia biacrula* (б), *Melosira varians* (в), *Surirella brebissonii* (г). Увеличение ×90 / Fig. 2. Typical representatives of algal flora of water samples from the CCS of the thermal power plant: *Chrysococcus rufescens* (a), *Nitzschia biacrula* (b), *Melosira varians* (c), *Surirella brebissonii* (d). Magnification ×90

Таблица / Table

Данные альгологического исследования проб исходной воды и воды из СОО ТЭЦ до и после обработки
Data of algological study of the samples of river water and water from the CCS before and after treatment

Проба Sample	Число видов Number of species	Преобладающие виды Predominant species	Численность клеток, тыс. кл./мм ³ Number of cells, 1000 cells/mm ³	Численность клеток <i>Chrysococcus rufescens</i> , тыс. кл./мм ³ Number of cells of <i>Chrysococcus rufescens</i> , 1000 cells/mm ³
Исходная вода River water	2	<i>Chrysococcus rufescens</i>	1,3	1,3
Вода из СОО до обработки Water from the CCS before treatment	36	<i>Nitzschia biacrula</i> , <i>Melosira varians</i> , <i>C. rufescens</i>	3,1	1,9
Вода из СОО на первые сутки после введения ингибитора Water from the CCS on the first day after inhibition	27	<i>N. biacrula</i> , <i>C. rufescens</i>	1,9	1,8
Вода из СОО на третьи сутки после введения ингибитора Water from the CCS on the third day after inhibition	22	<i>N. biacrula</i> , <i>M. varians</i> , <i>C. rufescens</i>	2,6	0,7

coneis placentula, *Scenedesmus quadricauda*, *Chrysococcus rufescens*).

Данные альгологического исследования проб исходной воды и воды из СОО до и после обработки приведены в таблице. После начала введения ингибитора установлено снижение видового разнообразия Bacillariophyceae с 18 до 9 видов. Снизилась общая численность водорослей. *Melosira varians* и *Nitzschia biacrula* остались доминантными видами, но их численность уменьшилась в 2 раза. За 3 дня действия ингибитора число видов уменьшилось, общая численность клеток водорослей снизилась на 17,4%, а численность клеток *Chrysococcus rufescens* на – 65%.

Помимо оценки альгицидных свойств, параллельно проводилась оценка содержания железа, кальциевой жёсткости и меди в исходной воде и в воде СОО. С учётом коэффициента упаривания было установлено, что концентрация веществ увеличивалась, но оставалась в пределах нормы. Не наблюдалось увеличения концентрации железа и меди, что свидетельствует об отсутствии коррозии.

Заклучение

В ходе проведённых исследований установлено, что ингибитор $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ дополнительно к ранее известным и до-

кументированным в ТУ 20.59.52.193-004-07502963-2019 способностям подавлять коррозию, солеотложения и биообрастания, обладает также и альгицидными свойствами. Альгицидные свойства реагента являются видоспецифичными: практически не влияя на численность клеток *Nitzschia biacrula* и *Melosira varians*, исследованный реагент обладает выраженной альгицидной активностью в отношении *Chrysococcus rufescens* (снижение численности клеток на 65% за три дня при концентрации реагента 5 мг/дм³). Возможность применения одного реагента вместо нескольких обычно используемых (ингибитора коррозии, антинакипина и бактерицидов) без снижения эффективности водоподготовки позволяет снизить затраты на ведение водно-химического режима СОО ТЭЦ.

Литература

1. Лиманская Е.С., Ермоленко Б.В. Формализованные подходы к системному эколого-экономическому проектированию гальванических производств // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 5. С. 37–41.
2. Большаков Н.Ю., Ващенко В.В. Минимизация вторичных загрязнений при обработке осадков сточных вод // Вода и экология: Проблемы и решения. 2011. № 1 (45). С. 27–32.

3. Перелыгин Ю.П. Некоторые вопросы экологии гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. XXVI. № 2. С. 57–61. doi: 10.47188/0869-5326_2018_26_2_57

4. Вахнюк И.А., Кириченко К.Ю., Голохваст К.С., Шабалина Е.Г. Обзор исследований воздействия факторов гальванического производства на человека и окружающую среду // Гальванотехника и обработка поверхности. 2021. Т. XXIX. № 1. С. 9–22. doi: 10.47188/0869-5326_2021_29_1_9

5. Петров В.Г., Суксин Н.Е. Утилизация твёрдых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 67–72. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-106-110

6. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. Структура ингибитора солеотложений и коррозии – тридекагидрата нитрилотриметиленфосфонатоцинката тетранатрия $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71–75. doi: 10.31857/S0023476123020169

7. Мустакимов Р.В., Погудина Н.М., Яковлев В.А., Пастухова Н.Н., Чаусов Ф.Ф. Способ получения ингибитора коррозии // Патент RU 2773566 C1. Заявление: 2021135912, 06.12.2021. Дата публикации: 06.06.2022. Бюлл. 16.

8. Матвиенко А.М. Определитель пресноводных водорослей СССР: В 14-ти вып. Вып. 3. Золотистые водоросли. М.: Совет. наука, 1954. 188 с.

9. Лилицкая Г.Г., Ключенко П.Д., Шевченко Т.Ф. Первая находка *Chrysococcus rufescens* G.A. Klebs f. tripora J.W.G. Lund (Chrysophyta) в Украине // Гидробиологический журнал. 2017. Т. 53. № 3. С. 44–51. doi: 10.1615/HydrobJ.v53.i3.40

10. Куликовский М.С., Глущенко А.М., Генкал С.И., Кузнецова И.В. Определитель диатомовых водорослей России. Ярославль: Филигрань, 2016. 804 с.

11. Katz S., Izmet'eva L., Hampton S., Ozersky T., Shchapov K., Moore M., Shimaraeva S., Silow E. The “Melosira years” of Lake Baikal: Winter environmental conditions at ice onset predict under-ice algal blooms in spring // Limnology and Oceanography. 2015. V. 60. No. 6. P. 1950–1964. doi: 10.1002/lno.10143

12. Tashlykova N.A., Afonina E.Yu. Development of plankton communities in the anthropogenic hydrothermal conditions of Kenon Lake as a cooling reservoir (Transbaikalia) // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2019. V. 321. Article No. 012058. doi: 10.1088/1755-1315/321/1/012058

References

1. Limanskaya E.S., Ermolenko B.V. Formalized approaches to systemic environmental and economic designing galvanic manufacturing // Uspekhi v

khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2014. V. 28. No. 5. P. 37–41 (in Russian).

2. Bolshakov N.Yu., Vashchenko V.V. Minimization of secondary pollution in wastewater sludge treatment // Voda i ekologiya: Problemy i resheniya. 2011. No. 1 (45). P. 27–32 (in Russian).

3. Perelygin Yu.P. Some issues of ecology of galvanic production // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2018. V. XXVI. No. 2. P. 57–61 (in Russian). doi: 10.47188/0869-5326_2018_26_2_57

4. Vakhnyuk I.A., Kirichenko K.Yu., Golokhvast K.S., Shabalina E.G. Review of studies on the impact of galvanic production factors on humans and the environment // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2021. V. XXIX. No. 1. P. 9–22 (in Russian). doi: 10.47188/0869-5326_2021_29_1_9

5. Petrov V.G., Suksin N.E. Disposal of solid waste from electroplating production for applying zinc coatings // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 67–72 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-106-110

6. Somov N.V., Chaurov F.F. Structure of tetrasodium nitrilotrimethylenetriphosphonatozincate tridecahydrate $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, an inhibitor of scaling and corrosion // Crystallography Reports. 2014. V. 59. No. 1. P. 66–70. doi: 10.1134/S1063774513050118

7. Mustakimov R.V., Pogudina N.M., Yakovlev V. A., Pastukhova N.N., Chaurov F.F. Method for production of corrosion inhibitor // Patent RU 2773566 C1. Application 2021135912, 06.12.2021. Date of publication 06.06.2022. Bull. 16.

8. Matvienko A.M. Identifier of freshwater algae of the USSR. V. 3. *Chrysophyceae*. Moskva: Sovetskaya Nauka, 1954. 188 p. (in Russian).

9. Lilitskaya G.G., Klochenko P.D., Shevchenko T.F. First record of *Chrysococcus rufescens* G.A. Klebs f. tripora J.W.G. Lund (Chrysophyta) in Ukraine // Gidrobiologicheskii zhurnal. 2017. V. 53. No. 3. P. 44–51 (in Russian). doi: 10.1615/HydrobJ.v53.i3.40

10. Kulikovskiy M.S., Glushchenko A.M., Genkal S.I., Kuznetsova I.V. Identification of *Diatomeae* of Russia. Yaroslavl: Filigran', 2016. 804 p (in Russian).

11. Katz S., Izmet'eva L., Hampton S., Ozersky T., Shchapov K., Moore M., Shimaraeva S., Silow E. The “Melosira years” of Lake Baikal: Winter environmental conditions at ice onset predict under-ice algal blooms in spring // Limnology and Oceanography. 2015. V. 60. No. 6. P. 1950–1964. doi: 10.1002/lno.10143

12. Tashlykova N.A., Afonina E.Yu. Development of plankton communities in the anthropogenic hydrothermal conditions of Kenon Lake as a cooling reservoir (Transbaikalia) // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2019. V. 321. Article No. 012058. doi: 10.1088/1755-1315/321/1/012058