

На правах рукописи

Чаусов Фёдор Фёдорович

**ИНГИБИРОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ
СОЛЕЙ ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.**

Теория и технические приложения

02.00.04 — Физическая химия (химические науки)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Ижевск 2005

Работа выполнена в Инженерно-химической лаборатории Удмуртского государственного университета.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
лауреат Государственной премии СССР,
профессор
Журавлёв Виталий Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кутьин Александр Михайлович

кандидат технических наук
Гунько Андрей Леонидович

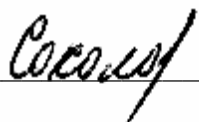
Ведущая организация Нижегородский государственный
университет им Н. И. Лобачевского

Защита диссертации состоится 23 июня 2005 года в 13 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете по адресу: 603600, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24, аудитория 1307.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета.

Автореферат разослан 20 мая 2005 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор



Соколова Т. Н.

Актуальность работы

Образование кристаллических отложений малорастворимых солей щёлочноземельных металлов в технологическом оборудовании резко снижает его эффективность и повышает затраты энергии на его функционирование. По этой причине разработка физико-химических основ ингибирования роста кристаллов имеет большое практическое значение. В качестве ингибиторов роста кристаллов солей щёлочноземельных металлов применяют соединения, способные к адсорбции или же к встраиванию в поверхностный слой кристаллов с образованием прочных поверхностных комплексов, в частности, комплексы фосфоновых кислот с ионами металлов (фосфонаты).

Экспериментальные данные по влиянию ингибиторов на кинетику роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов свидетельствуют о нелинейной зависимости скорости роста кристалла w от степени покрытия поверхности Θ и концентрации ингибитора в растворе C . Адсорбция ингибитора описывается законом Генри $\Theta \propto C$.

Практическое применение ингибиторов на основе органофосфоновых кислот требует отыскания оптимальных технологических режимов подавления кристаллизации, а, следовательно, теоретического анализа физико-химических закономерностей ингибирования роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов.

В литературе предложены различные теоретические модели влияния ингибиторов на скорость роста кристаллов, которые позволяют выразить w как функцию Θ или C . Недостатком описанных в литературе моделей является линейный характер зависимостей $w(\Theta)$, $w(C)$, что противоречит экспериментальным данным.

В данной работе созданы теоретические модели ингибирования роста кристаллов в водных растворах, основанные на углублённом анализе статистического распределения частиц ингибитора на поверхности кристалла. Применение этих моделей позволило разработать эффективные технологические режимы защиты теплотехнического оборудования от обрастания, успешно внедрённые на ряде народнохозяйственных объектов России.

Цель и задачи работы

Целью работы является создание моделей ингибирования роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов, и разработка технологических процессов защиты технологического оборудования от обрастания ионными кристаллами.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- Разработка моделей ингибирования роста кристаллов в широком интервале значений относительного пересыщения раствора.
- Получение экспериментальных данных о стационарных фазовых состояниях в многокомпонентной системе вода — соль щёлочно-земельного металла — ингибитор.
- Разработка математической модели, описывающей стационарные фазовые состояния и кинетику конкурентного фазообразования в многокомпонентной системе вода — соль щёлочноземельного металла — ингибитор.
- Определение оптимальных параметров технологических режимов (температура — пересыщение — концентрация ингибитора), обеспечивающих эффективную защиту технологического оборудования.
- Разработка и опытно-промышленная проверка технологических процессов защиты технологического оборудования от обрастания ионными кристаллами.

Научная новизна работы

- Разработана теоретическая модель механизма ингибирования кристаллизации, предсказывающая нелинейную зависимость скорости роста кристалла от степени покрытия поверхности и концентрации ингибитора в растворе. Модель согласуется с экспериментальными данными.
- Получены экспериментальные данные о стационарных фазовых состояниях в многокомпонентной системе вода — соль щёлочно-земельного металла — ингибитор. Разработана математическая модель конкурентного фазообразования. Математическая модель согласуется с экспериментальными данными.
- Установлены оптимальные параметры технологических режимов ингибирования роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов и технологические пределы эффективности применения ингибиторов.
- Разработаны и внедрены технологические процессы защиты технологического оборудования от обрастания ионными кристаллами. В опытно-промышленной эксплуатации достигнута высокая эффективность защиты технологического оборудования.

Практическое значение работы

В представленной работе построены и исследованы теоретические модели ингибирования роста кристаллов и конкурентного фазообразования в многокомпонентной водной системе при ингибировании кристаллизации. Получены экспериментальные данные по ингибированию роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов. Эти результаты использованы для отыскания оптимальных технологических режимов защиты технологического оборудования от обрастания кристаллическими осадками. Предложенные модели могут быть использованы для решения практических задач управления кинетикой роста кристаллов в таких процессах, как выращивание монокристаллов, затвердевание бетонных смесей и некоторые вопросы метаболизма минеральных составляющих костной и зубной ткани.

Разработанные технологические процессы защиты технологического оборудования от обрастания ионными кристаллами внедрены на ряде объектов: в системах отопления с. Каракулино, ряда населённых пунктов Глазовского района, в системах горячего водоснабжения городов Можга и Сарапул, других системах жизнеобеспечения Удмуртской Республики и других регионов Российской Федерации.

Основные положения, выносимые на защиту

- Модели ингибирования роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов, основанные на адсорбции частиц ингибитора на террасах, анализе вероятностного распределения этих частиц методами интегральной геометрии и использовании теории континуального протекания на случайном потенциальном рельефе.
- Экспериментальные данные о квазиравновесных фазовых состояниях в многокомпонентной системе вода — соль щёлочноземельного металла — ингибитор.
- Математическая модель конкурентного фазообразования в многокомпонентной системе вода — соль щёлочноземельного металла — ингибитор.
- Технологические процессы защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием стандартных, апробированных методов исследования, реактивов и оборудования. Экспериментальные данные подвергнуты

статистической обработке и математическому анализу при помощи разработанных математических моделей.

Апробация

Основные положения диссертации были представлены на Всероссийской научной школе «Математические методы в экологии — 2001» (Петрозаводск, 2001), а также на XI Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2004).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 17 публикациях, приведённых в разделе «Список работ автора по теме диссертации» на стр. 26.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков и 5 таблиц. Список литературы включает 102 источника, из них 42 на иностранных языках.

Личное участие автора и благодарности

Работа над диссертацией проводилась автором в Инженерно-химической лаборатории Удмуртского государственного университета. Все теоретические разработки и экспериментальные результаты получены лично автором в ходе выполнения НИОКР по программе «Инновационная деятельность высшей школы» и хозяйственным договорам с промышленными и коммунальными предприятиями.

Научное руководство работой осуществлял доктор физико-математических наук, лауреат Государственной премии СССР, профессор В. А. Журавлёв, которому автор искренне выражает свою глубочайшую благодарность. Автор признателен также сотрудникам УдГУ: доктору химических наук, профессору С.М. Решетникову, кандидату химических наук, доценту М. А. Плетнёву и кандидату физико-математических наук, доценту С. С. Савинскому за содержательную дискуссию, участие в обсуждении результатов и ценные советы; Е. В. Колодкиной за помощь в проведении экспериментов по гидротермальной кристаллизации; Л. В. Стыровой за помощь в выполнении электронно-микроскопических исследований; и С. П. Кузькиной за помощь в выполнении рентгеноструктурных исследований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Показана актуальность избранной темы, сформулирована цель и задачи работы, отражена её научная новизна и практическая значимость, выделены результаты, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор

Наибольшее распространение в качестве ингибиторов роста кристаллов малорастворимых солей щёлочноземельных металлов в водных растворах получили производные нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) кислоты $N(CH_2PO_3H_2)_3$ и оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты $CH_3C(OH)(PO_3H_2)_2$. Более ограниченное применение получили препараты на основе диэтилентриаминопентаметилфосфоновой кислоты $(H_2O_3P-CH_2)_2N-CH_2CH_2-N(CH_2PO_3H_2)-CH_2CH_2-N(CH_2PO_3H_2)_2$ и фосфобутантрикарбоновой кислоты $HOOC-CH_2-CH(PO_3H_2)-CH(COOH)-CH_2-COOH$. Применяются также смесевые ингибиторы и комплексы ОЭДФ и НТФ кислот с цинком. Поверхностное взаимодействие ингибиторов с кристаллами солей щёлочноземельных металлов может быть описано законом Генри $\lambda = K_A C$, где λ — поверхностная концентрация ингибитора; C — объёмная концентрация ингибитора; K_A — константа адсорбции. Скорость кристаллизации как функция степени покрытия поверхности Θ или концентрации ингибитора C описывается экспоненциальными зависимостями вида $w(\Theta) = w(0) \exp(-\Xi_I \Theta)$, $w(C) = w(0) \exp(-K_I C)$, где Ξ_I , K_I — константы эффективности ингибирования. Существует критическое значение степени заполнения Θ_C , при достижении которого процесс кристаллизации скачкообразно прекращается. Зависимость относительного сечения твёрдой фазы S от C имеет немонотонный характер: участок экспоненциального снижения количества осадка с ростом ингибитора сменяется участками резкого роста и последующего падения.

Описанные в литературе теоретические модели влияния ингибиторов на скорость роста кристаллов позволяют выразить w как функцию Θ или C . Наиболее разработанные из этих моделей позволяют также определить значения численных параметров. Однако общим недостатком описанных в литературе моделей является линейный характер зависимости $w(\Theta)$, которая имеет общий вид $w(\Theta) \approx w(0)(1 - \Xi'_I \Theta)$, где Ξ'_I — константа эффективности ингибирования. Тогда при $\Theta \propto C$ получим $w(C) \approx w(0)(1 - K'_I C)$, где K'_I —

константа эффективности ингибирования. Полученные зависимости противоречат экспериментальным данным.

Анализ литературы показал, что единственно возможный путь определения оптимального концентрационного режима ингибиторной обработки воды (оптимальной концентрации ингибитора C_0 и предельно допустимых пределов отклонения концентрации от оптимального значения C_{0-} и C_{0+}) — экспериментальный. Между значениями необходимой дозировки ингибитора, экспериментально определяемыми различными методами — турбидиметрическим (по уменьшению светопропускания раствора из-за поглощения и рассеяния света частицами твёрдой фазы) и аналитическим (сравнивая значения начальной и остаточной концентрации углекислого кальция) — есть расхождения, удовлетворительное объяснение которых отсутствует.

Глава 2. Теоретический анализ ингибирования роста кристаллов

Разработана феноменологическая модель ингибирования роста кристаллов, справедливая при значениях относительного пересыщения σ не более единицы. Модель объясняет влияние адсорбированных частиц ингибитора механизмом Кабреры — Вермильи. Степень роста, движущаяся между смежными адсорбированными частицами ингибитора, расположенными на расстоянии l друг от друга, принимает криволинейную форму с радиусом кривизны $r = l/2$. Скорость продвижения искривлённой ступени роста с радиусом кривизны r

$$\mathbf{v}(r) = \begin{cases} (1 - r_C/r) \mathbf{v}_\infty, & r > r_C \\ 0, & r \leq r_C \end{cases}, \quad (1)$$

где \mathbf{v}_∞ — скорость движения линейной ступени роста, $r_C = \gamma \mathbf{v}_m / kT \ln(\sigma + 1)$ — критический радиус двумерного зародыша в теории Гиббса — Томсона, γ — поверхностная энергия ступени роста, \mathbf{v}_m — объём структурной единицы кристалла, k — константа Больцмана и T — абсолютная температура.

Число z частиц ингибитора, адсорбированных на случайно выбранном участке поверхности, подчиняется статистическому распределению Пуассона $p(z) = \lambda^z \exp(-\lambda) / z!$, где λ — поверхностная концентрация примеси (ион/м²), описываемая уравнением Генри. Длина l отрезка случайной прямой между частицами удовлетворяет экспоненциальному закону распределения

$$p(l) = \Lambda \exp(-l\Lambda). \quad (2)$$

Если частицы ингибитора имеют форму круга с радиусом ρ , площадью $\mathbf{f} = \pi\rho^2$ и периметром $\mathbf{P} = 2\pi\rho$, то $\Lambda = 2\lambda\rho = 2\lambda(\mathbf{f}/\pi)^{1/2}$.

Средняя скорость движения ступеней роста $\langle \mathbf{v} \rangle$ даётся усреднением скорости движения (1) по вероятностному распределению (2):

$$\langle \mathbf{v} \rangle \propto \mathbf{v}_\infty \int_{2r_c}^{\infty} (1 - 2r_c/l) l \Lambda \exp(-l\Lambda) dl. \quad (3)$$

Интеграл (3) с учётом $\lambda = \Theta/\mathbf{f}$ и $\mathbf{w}(\Theta) \propto \langle \mathbf{v} \rangle$, приводит к экспоненциальным выражениям

$$\mathbf{w}(\Theta) = \mathbf{w}(0) \exp(-\Xi_I \Theta), \quad \mathbf{w}(\mathbf{C}) = \mathbf{w}(0) \exp(-\mathbf{K}_I \mathbf{C}), \quad (4)$$

где $\Xi_I = 4\gamma\mathbf{v}_m/kT(\pi\mathbf{f})^{1/2} \ln(\sigma + 1)$, $\mathbf{K}_I = 4\mathbf{K}\mathbf{f}^{1/2}\gamma\mathbf{v}_m/kT\pi^{1/2} \ln(\sigma + 1)$, которые согласуются с экспериментальными данными.

Застройка ступенью роста площадки между смежными адсорбированными частицами ингибитора, расположенными на расстоянии l друг от друга, требует преодоления движущейся ступенью потенциального барьера высотой

$$\mathbf{E} = \sum_i \langle 2\gamma\mathbf{v}_m/l_i \rangle, \quad (5)$$

где суммирование ведётся по всем парам частиц ингибитора, а усреднение берётся по всем возможным направлениям движения ступени. На рис. 1, *a* представлена одна из реализаций пуассоновского распределения частиц ингибитора, полученная компьютерным моделированием, а на рис. 1, *b* представлен соответствующий этому распределению потенциальный рельеф, рассчитанный по формуле (5). Светлые участки соответствуют высоким значениям \mathbf{E} (потенциальным барьерам), тёмным, напротив, закрашены участки с низким значением \mathbf{E} . Энергия движущейся ступени роста \mathbf{E}_S определяется относительным пересыщением раствора $\mathbf{E}_S = kT \ln(\sigma + 1)$. Движение ступени роста по участку поверхности кристалла с высотой потенциального рельефа \mathbf{E} возможно, если $\mathbf{E} < \mathbf{E}_S$.

Зависимость проводимости Σ случайного потенциального рельефа от относительной доли \mathbf{x} площади поверхности, проницаемой при данных условиях, есть

$$\Sigma(\mathbf{x}) = \begin{cases} : \Sigma(1) |\mathbf{x} - \mathbf{x}_c|^t, & \mathbf{x} \geq \mathbf{x}_c \\ 0, & \mathbf{x} < \mathbf{x}_c \end{cases},$$

где $\Sigma(1)$ — проводимость полностью проницаемой поверхности (при $\mathbf{x} = 1$), \mathbf{x}_c — критическое значение \mathbf{x} (в рассматриваемом случае

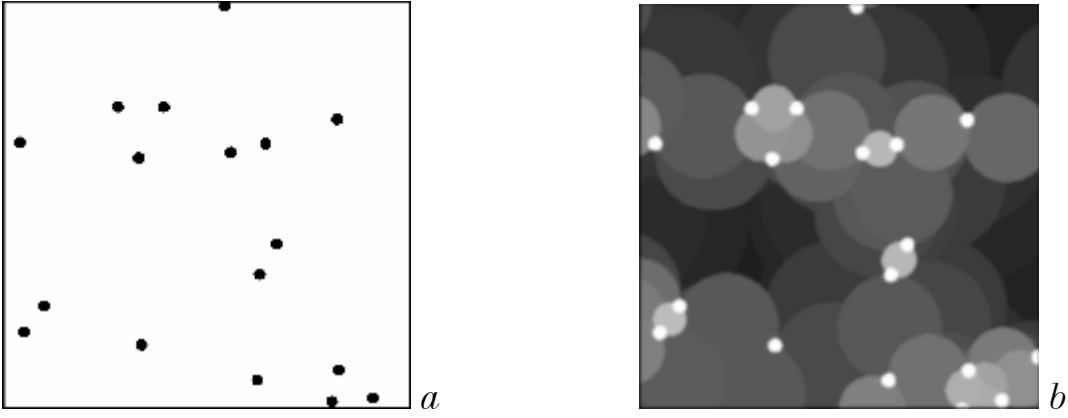


Рис. 1. Формирование потенциального рельефа частицами ингибитора.
 (а) Одна из реализаций пуассоновского распределения частиц ингибитора на террасе, полученная компьютерным моделированием.
 (б) Потенциальный рельеф, рассчитанный по формуле (5) для распределения частиц ингибитора, показанного на рис. (а).

$\mathbf{x}_C = 1/2$), \mathbf{t} — критический индекс проводимости ($\mathbf{t} = 4/3$). Значению $\mathbf{x} = \mathbf{x}_C = 1/2$ соответствует критическая степень покрытия поверхности $\Theta_C = 0.668kT (\pi \mathbf{f})^{1/2} \ln(\sigma + 1) / \gamma \mathbf{v}_m$ и критическая концентрация ингибитора $\mathbf{C}_C = 0.668kT \pi^{1/2} \ln(\sigma + 1) / K \gamma \mathbf{v}_m \mathbf{f}^{1/2}$. При более высокой степени покрытия поверхности движение ступеней роста невозможно.

Для определения согласия предложенной модели с известными экспериментальными данными было проведено компьютерное моделирование зависимостей $\mathbf{G}(\Theta) = \mathbf{w}(\Theta) / \mathbf{w}(0)$ и $\mathbf{G}(\mathbf{C}) = \mathbf{w}(\mathbf{C}) / \mathbf{w}(0)$ по формулам

$$\mathbf{G}(\mathbf{C}) = \begin{cases} \left| \mathbf{x} - 1/2 \right|^{4/3} \exp(-K_I \mathbf{C}), & \mathbf{x} \geq 1/2 \\ 0, & \mathbf{x} < 1/2 \end{cases}; \quad \Theta = K \mathbf{C} \mathbf{f}. \quad (6)$$

Численные значения необходимых параметров были приняты из литературы. Результаты моделирования приведены на рис. 2, где показаны также экспериментальные значения $\mathbf{G}(\Theta)$, полученные обработкой литературных данных. Можно отметить хорошее согласование результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными.

Приведены и обсуждены полученные с помощью разработанной модели зависимости критической концентрации ингибитора \mathbf{C}_C от температуры. Теоретические зависимости согласуются с практическими наблюдениями, предсказывая резкий рост необходимой концентрации ингибитора с ростом температуры.

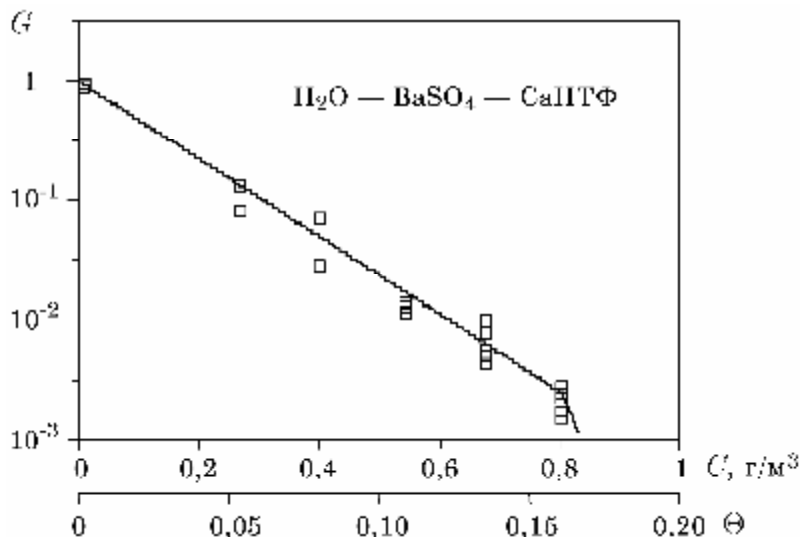


Рис. 2. Согласование предложенной модели (6) с экспериментальными данными по кристаллизации $BaSO_4$ из водного раствора в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция.

При значениях относительного пересыщения $\sigma : 10$ справедлива микроскопическая модель ингибирования роста кристаллов. Продвижение ступени роста рассматривается как последовательное присоединение к ней застраиваемых ячеек решётки Браве. Частицы ингибитора (на рис. 3 они представлены кружками) адсорбируются или встраиваются в случайных и независимых местах. Каждая ячейка либо свободна, либо частично занята частицей ингибитора. Для роста кристалла необходимо, чтобы на растущей грани осталось достаточное количество неблокированных ячеек кристаллической решётки для выстраивания кластера макроскопических размеров, сравнимых с размерами грани кристалла. Задача ингибирования роста кристалла в микроскопической модели сводится к задаче протекания по узлам на двумерной квадратной решётке. Среднее число ячеек кристаллической решётки Z , блокируемых одной адсорбированной частицей ингибитора

$$Z = 1 + (2b\rho + 2c\rho + \pi\rho^2) / bc \sin \alpha. \quad (7)$$

Среднее число частиц ингибитора на площади, равной следу одной ячейки кристаллической решётки s_Y , составит λs_Y . Относительная доля пронизываемых ячеек есть $x = \exp(-Z \lambda s_Y)$ или, с учётом (7),

$$x = \exp \left[-\Theta \left(1 + \frac{bc \sin \alpha + 2b\rho + 2c\rho}{\pi\rho^2} \right) \right]. \quad (8)$$

Приравнивая $x = x_C$ и разрешая уравнение (8) относительно Θ , получим выражение для критической степени покрытия поверхности Θ'_C в микроскопической теории ингибирования роста кристалла:

$$\Theta'_C = \frac{-\ln x_C}{1 + (bc \sin \alpha + 2b\rho + 2c\rho) / \pi\rho^2}. \quad (9)$$

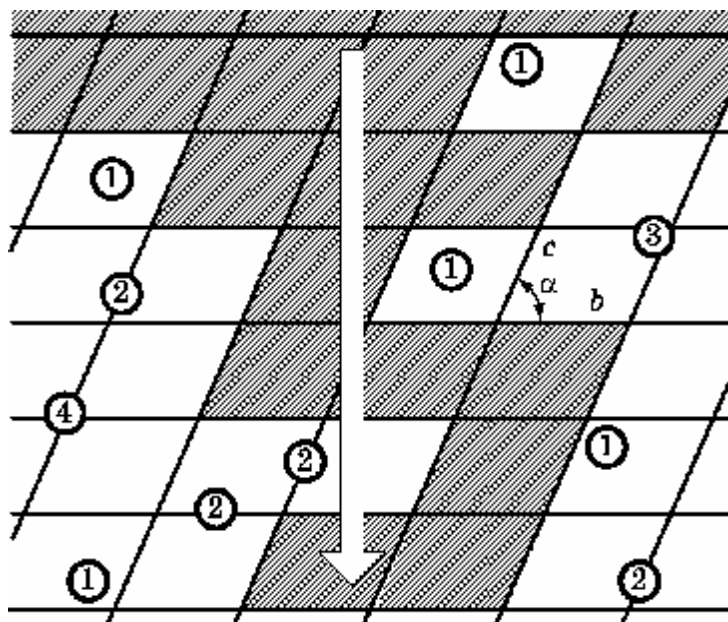


Рис. 3. Модель движения ступени роста (обозначена штриховкой) по грани кристалла, усеянной адсорбированными частицами ингибитора, в случае, когда расстояние между частицами ингибитора сопоставимо с параметрами кристаллической решётки b и c . Направление движения ступени роста показано стрелкой. Цифрами обозначены адсорбированные частицы ингибитора, блокирующие одну, две, три или четыре соседние ячейки кристаллической решётки.

Практические примеры расчёта Θ'_C с использованием предложенной модели и их согласование с литературными данными показано в таблице.

Если степень покрытия поверхности кристалла частицами ингибитора превосходит Θ'_C , то дальнейшая кристаллизация может происходить лишь при пересыщениях $\sigma > \sigma''$, при которых критический размер зародыша имеет порядок размера ячейки кристаллической решётки. Это приводит к тому, что зародышеобразование приобретает лавинообразный характер по всему объёму раствора. При пересыщениях раствора, превосходящих σ'' , предотвратить образование твёрдой фазы путём введения ингибиторов невозможно.

Сумма полученных результатов иллюстрируется рис. 4. При малых значениях относительного пересыщения $\sigma = \exp(\gamma v_m / akT) - 1$ применима феноменологическая модель. При значениях относительного

Таблица

Сравнение расчётных значений Θ'_C с литературными данными

Кристалл	Θ'_C , расчёт по формуле (9)	Θ'_C , литературные данные
CaCO ₃ (кальцит)	0,08	0,10
CaCO ₃ (арагонит)	0,09	0,10
BaSO ₄ (барит)	0,15	0,16

пересыщения $\sigma' < \sigma < \sigma''$ справедлива микроскопическая модель, которая даёт для Θ'_C выражение (9). При $\sigma > \sigma''$ полное ингибирование кристаллизации невозможно до тех пор, пока вследствие образования зародышей и последующего укрупнения кристаллических зёрен относительное пересыщение раствора не станет ниже σ'' .

Если пересыщение раствора велико ($\sigma > \sigma''$), то по всему объёму раствора быстро возникает большое количество зародышей критического и сверхкритического размера. В единице объёма раствора образуется твёрдая фаза общим объёмом

$$V_S = m_0 \frac{c - c_0 (\sigma_R + 1)}{\rho_S},$$

где m_0 — масса структурной единицы кристалла, ρ_S — плотность кристалла. Модель Лифшица — Слёзова даёт распределение числа микрокристаллов по относительным радиусам $u = r_N / \langle r \rangle$, где $\langle r \rangle$ — средний радиус микрокристалла:

$$P_N(u) = \begin{cases} 0, & u < 0 \\ \frac{3^4 e}{2^{5/3}} \frac{u^2 \exp[-1/(1 - 2u/3)]}{(u + 3)^{7/3} (3/2 - u)^{11/3}}, & 0 \leq u \leq 3/2 \\ 0, & u > 3/2 \end{cases}$$

Удельная поверхность микрокристалла $s_0 = 3/r_N$. Суммарная поверхность микрокристаллической твёрдой фазы с объёмом V_S и



Рис. 4. Зависимость критической степени покрытия поверхности ингибитором Θ_C от относительного пересыщения раствора σ , описываемая при помощи феноменологической и микроскопической моделей, разработанных в § 2.1 и § 2.2.

средним радиусом микрокристалла $\langle r \rangle$, образовавшейся в единице объёма раствора при снижении пересыщения до остаточного значения σ_R , составит

$$\mathbf{S}_S = \langle \mathbf{s}_0 \rangle \langle \langle r \rangle \rangle \mathbf{V}_S = 3\mathbf{J}m_0 \frac{c - c_0 (\sigma_R + 1)}{\langle r \rangle \rho_S},$$

где $\langle \mathbf{s}_0 \rangle \langle \langle r \rangle \rangle = 3\mathbf{J}/\langle r \rangle$ — средняя удельная поверхность микрокристаллов при их среднем радиусе $\langle r \rangle$, $\mathbf{J} = \int_0^{3/2} [\mathbf{P}_N(r_N)/r_N] dr_N \approx 1,08$ — нормировочный коэффициент. По мере роста микрокристаллов, с увеличением их среднего радиуса $\langle r \rangle$, суммарная поверхность микрокристаллической твёрдой фазы \mathbf{S}_S будет снижаться. Используя уравнение материального баланса по ингибитору и закон Генри для равновесных концентраций ингибитора на поверхности и в растворе, получим следующее уравнение для результирующей степени покрытия поверхности ингибитором:

$$\Theta_R = \frac{CK_A f}{1 + 3JK_A m_0 [c - c_0 (\sigma_R + 1)] / \langle r \rangle \rho_S}. \quad (10)$$

Как можно видеть из уравнения (10), результирующая степень покрытия поверхности микрокристаллов ингибитором Θ_R будет увеличиваться по мере роста микрокристаллов. В свою очередь, как следует из формул (4), скорость роста микрокристаллов будет снижаться по мере увеличения Θ_R .

Когда после снижения значения относительного пересыщения раствора σ до величины σ'' изображающая точка системы попадает в незаштрихованную область диаграммы $\sigma - \Theta_C$, показанной на рис. 4, то дальнейший рост кристаллов прекращается. Этот процесс может быть графически показан путём построения на диаграмме $\sigma - \Theta_C$ траекторий изображающей точки системы при различных значениях начальной концентрации ингибитора \mathbf{C} (рис. 5). Эти траектории «обрываются» на границе области ингибирования роста кристаллов. Концентрация ингибитора \mathbf{C}_X , предотвращающая образование в сильно пересыщенном растворе кристаллов, превышающих заданный предельный размер \mathbf{R} , даётся формулой

$$\mathbf{C}_X = \frac{M_0 \Theta'_C}{f} \left[\frac{1}{K_A} + \frac{3\mathbf{J}m_0}{2\mathbf{R}} \frac{c - c_0 (\sigma'' + 1)}{\rho_S} \right], \quad (11)$$

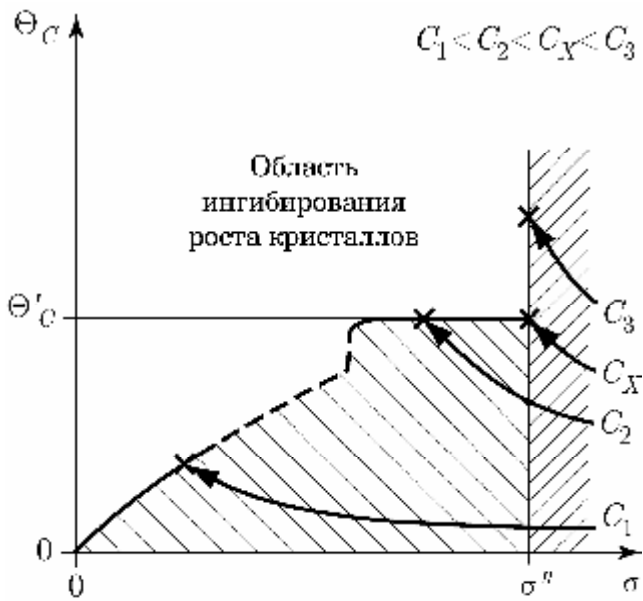


Рис. 5.
Траектории изображающих точек систем с различной концентрацией ингибитора: C_1 , C_2 , C_X , C_3 на диаграмме $\sigma - \Theta_C$.

где M_0 — масса частицы ингибитора. Анализ зависимости (11) позволяет объяснить расхождения между значениями необходимой дозировки ингибитора C_X , экспериментально определяемыми различными методами. При экспериментальном определении величины C_X с регистрацией кристаллообразования методом светорассеяния с используемой длиной волны света $(3\text{К}5) \cdot 10^{-7}$ м полученное значение $C_{\text{ОРТИС}} = (1,0\text{К}1,5) \cdot 10^{-3}$ кг/м³. При использовании для регистрации кристаллообразования химико-аналитического метода с отфильтровыванием микрокристаллов размером около $1 \cdot 10^{-7}$ м полученное значение $C_{\text{АНАЛИТ}} = (3,0\text{К}5,0) \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Из формулы (11) видно, что экспериментальные методы, обладающие различными размерными пределами обнаруживаемых частиц твёрдой фазы R , приводят к получению различных значений необходимой дозировки ингибитора C_X . Значение $C_{\text{ОРТИС}}$, соответствующее максимальному радиусу частиц твёрдой фазы $R = 3 \cdot 10^{-7}$ м, составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Значение $C_{\text{АНАЛИТ}}$ соответствует максимальному радиусу частиц твёрдой фазы $R = 1 \cdot 10^{-7}$ м и составляет $3,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, что согласуется с экспериментальными данными.

Глава 3. Образование твёрдых фаз в многокомпонентных водных системах, содержащих ингибитор кристаллизации

Методика проведения эксперимента по образованию твёрдых фаз в многокомпонентных водных системах, содержащих ингибитор кристаллизации, основана на гидротермальной кристаллизации из пересыщенного раствора, который готовили, смешивая равные объёмы

водных растворов, содержащих хлорид кальция ($6,70 \text{ кг/м}^3$) и гидрокарбонат натрия ($2,48 \text{ кг/м}^3$). В качестве ингибитора применяли нитрилотриметилфосфоновую (НТФ) кислоту, предварительно дважды перекристаллизованную из метанола. Образцы помещали в кварцевые ампулы и выдерживали при температуре $393 \pm 2 \text{ К}$ в течение 48 часов, после чего ампулы быстро охлаждают и вскрывают. Жидкую фазу подвергают химическому анализу для определения квазиравновесной концентрации ионов кальция в жидкой фазе $c_{\text{Ca,L}}$. Концентрацию ингибитора C в расчёте на ион $\text{NH}^+(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3^{3-}$ варьировали в интервале от 0 до 20 моль/м^3 , что соответствует варьированию мольного соотношения ингибитор : кальций $N_m = C/c_{\text{Ca}}$ в интервале от 0 до 0,73. Эксперименты при всех значениях концентрации ингибитора повторяли пятикратно и усредняли полученные значения $c_{\text{Ca,L}}$. Полуширину доверительного интервала $\Delta c_{\text{Ca,L}}$ вычисляли по формуле $\Delta c_{\text{Ca,L}} = \sigma_c t_S$, где σ_c — среднеквадратическое отклонение значения $c_{\text{Ca,L}}$, t_S — значение t -распределения Стьюдента при доверительной вероятности 0,95. Сечение твёрдой фазы вычисляют по формуле $S = (1 - \nu_{\text{Ca}}) c_{\text{Ca}} / c_{\text{Ca,S}}$, где $\nu_{\text{Ca}} = c_{\text{Ca,L}} / c_{\text{Ca}}$ — коэффициент распределения кальция между жидкой и твёрдой фазами, $c_{\text{Ca,S}}$ — молярная концентрация кальция в твёрдой фазе, равная $2,9 \cdot 10^4 \text{ моль/м}^3$.

Полученная зависимость $S = f(N_m)$ представлена на рис. 6.

Теоретические модели, предложенные в главе 1, позволяют объяснить немонотонный характер этой зависимости изменением структуры образующейся твёрдой фазы вблизи значения $N_m \approx 0,022$. В свя-

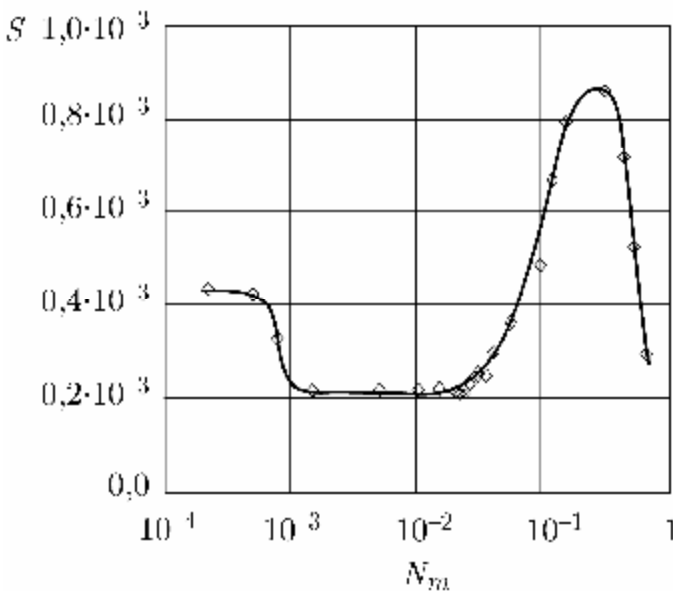
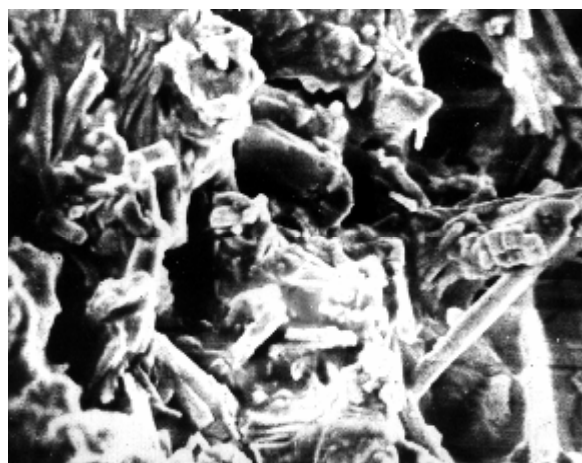
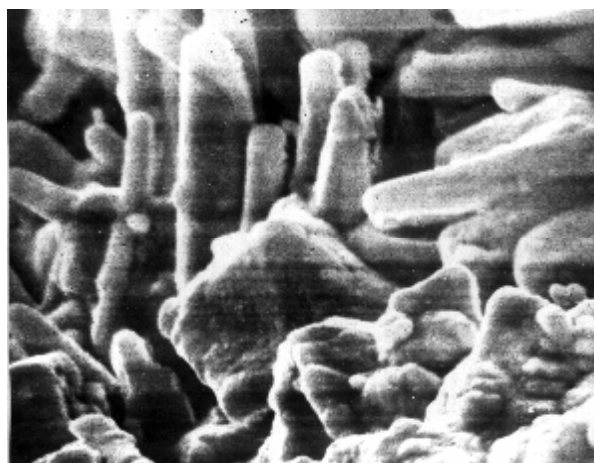


Рис. 6.
Экспериментальная зависимость сечения твёрдой фазы от мольного соотношения ингибитор:кальций.

зи с этим была проведена препаративная наработка и углублённое изучение структуры твёрдых фаз, образующихся при значениях $N_m : 10^{-2}$. Структуру образующихся твёрдых фаз исследовали методами электронной микроскопии при помощи растрового электронного микроскопа РЭМ-100У и рентгендифрактометрии на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в Co_{Ka} -излучении с длиной волны $1,79 \cdot 10^{-7}$ м. Результаты исследования структуры полученных твёрдых фаз методом электронной микроскопии приведены на рис. 7—9. На рис. 7 приведены электронные микрофотографии структуры твёрдой фазы, полученной в системе, содержащей ионы ингибитора и ионы кальция в мольном соотношении $N_m = 0,01$. Твёрдая фаза представлена зёрнами столбчатого габитуса, которые образуют сростки и друзы. Их анизометрический габитус и тенденция к направленному росту указывают на их кристаллическое строение. Микрофотографии структуры твёрдой фазы, образовавшейся в аналогичной системе при $N_m = 0,02$, представлены на рис. 8. Наряду с хорошо ограниченными кристаллами в системе присутствуют включения фазы, резко отличающейся по структуре и представленной агрегатами зёрен округлой формы. Округлая форма частиц, связанная с изотропией их свойств, позволяет предположить их аморфное строение. Структура твёрдой фазы, образующейся при $N_m = 0,04$, изображена на рис. 9. Частицы изометрического габитуса, предположительно, аморфной структуры наблюдаются отчётливо. Результаты электронно-микроскопического исследования подтверждают образование твёрдых фаз с различной структурой в различных интервалах значений N_m .

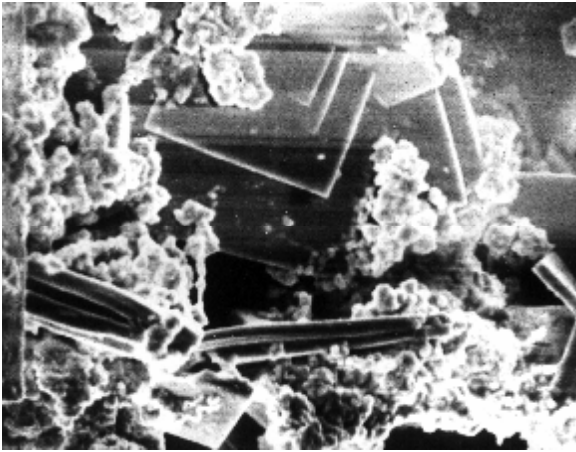


a



b

Рис. 7. Микрофотографии структуры твёрдых фаз, полученных в системе вода — карбонат кальция — ингибитор при мольном соотношении ингибитор:кальций $N_m = 0,01$. Увеличение в 2000 раз (a) и в 5000 раз (b).

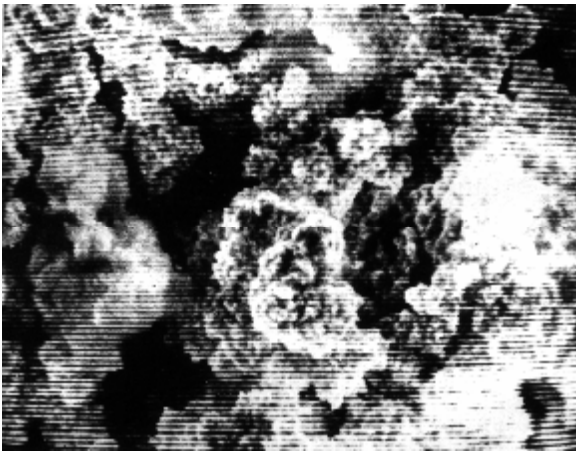


a

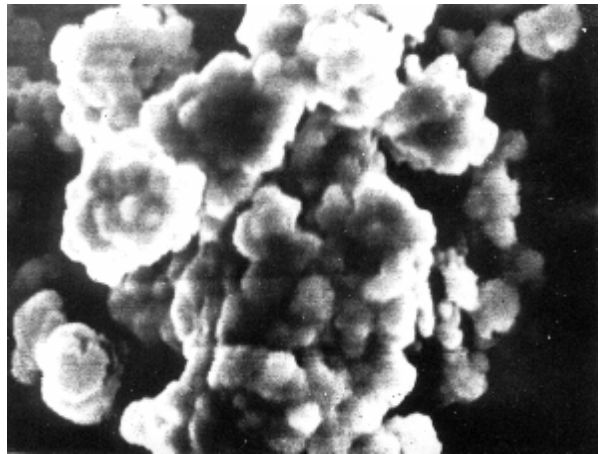


b

Рис. 8. Микрофотографии структуры твёрдых фаз, полученных в системе вода — карбонат кальция — ингибитор при мольном соотношении ингибитор : кальций $N_m = 0,02$. Увеличение в 2000 раз (a) и в 5000 раз (b).



a



b

Рис. 9. Микрофотографии структуры твёрдых фаз, полученных в системе вода — карбонат кальция — ингибитор при мольном соотношении ингибитор : кальций $N_m = 0,04$. Увеличение в 2000 раз (a) и в 5000 раз (b).

Результаты рентгendifрактометрического исследования структуры твёрдых фаз приведены на рис. 10. Образец твёрдой фазы при $N_m = 0,01$ (рис. 10, a), имеет ярко выраженную кристаллическую структуру кальцита. Рентгendifрактограмма твёрдой фазы при $N_m = 0,02$, представлена на рис. 10, b. Характерные для кальцита рефлексy выражены гораздо слабее, чем в предыдущем случае. При $N_m = 0,04$ твёрдая фаза имеет рентгеноаморфную структуру (рис. 10, c). Для обработки экспериментальных результатов разработана математическая модель конкурентного образования кристаллической и аморфной фаз, включающая условия материального ба-

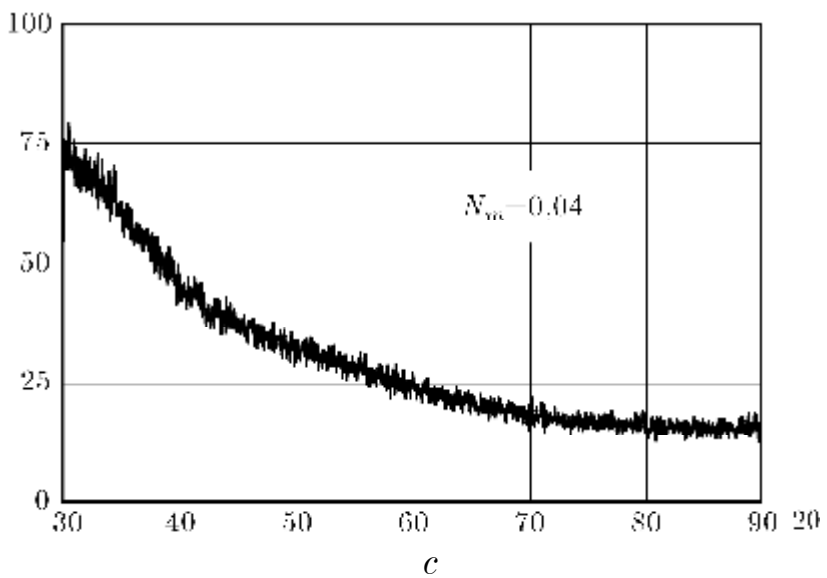
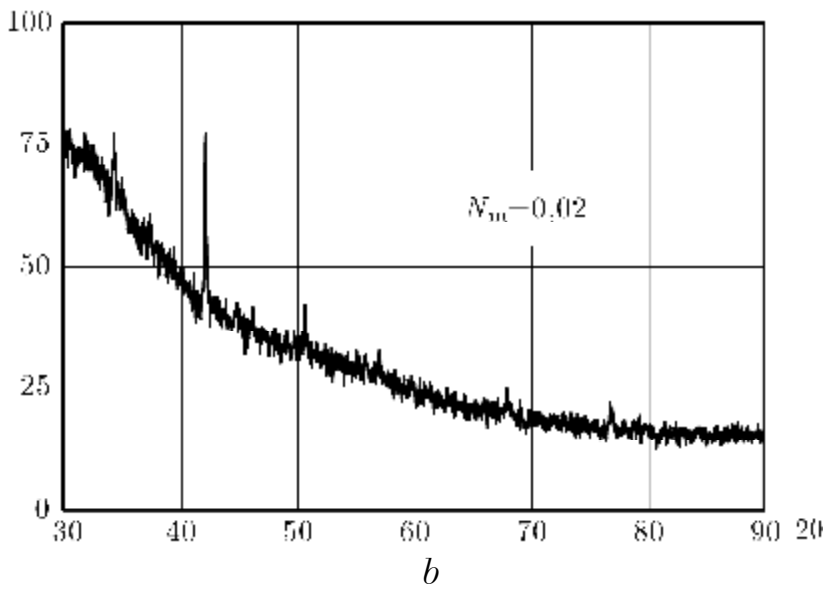
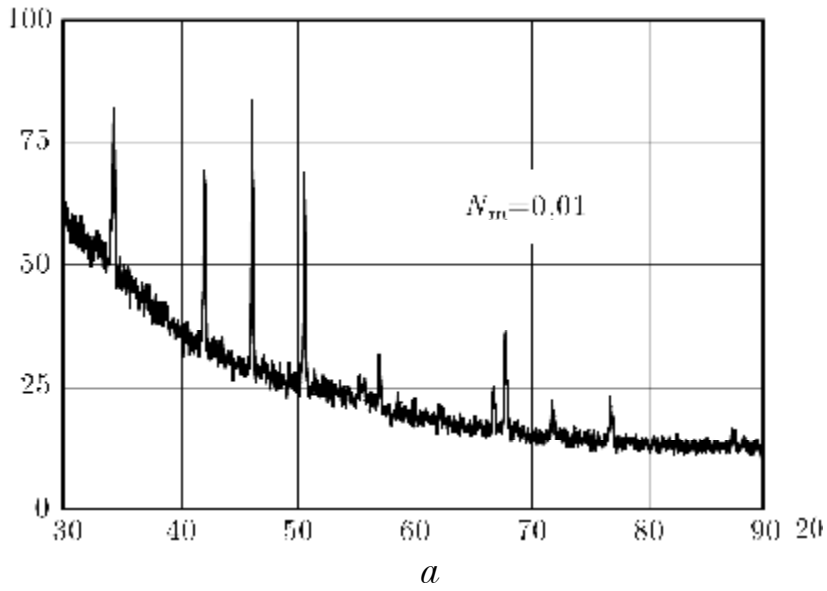


Рис. 10.
 Рентгенодиф-
 фрактограммы
 твёрдой фазы,
 полученной в
 системе вода —
 карбонат каль-
 ция — ингиби-
 тор при различ-
 ных значениях
 мольного соот-
 ношения инги-
 битор:кальций:
 $N_m = 0,01$ (a);
 $N_m = 0,02$ (b);
 $N_m = 0,04$ (c).

ланса по ионам кальция

$$\frac{dc_{Ca,L}}{dt} + \sum_{j \in \{1,2\}} \frac{dS_j}{dt} c_{Ca,S_j} = 0$$

и по ионам ингибитора

$$\frac{dC_L}{dt} + \sum_{j \in \{1,2\}} \frac{dS_j}{dt} C_{S_j} = 0;$$

кинетическое уравнение роста и растворения кристаллической фазы S_1 (записанное с использованием модели, разработанной в главе 1)

$$\frac{dS_1}{dt} = \begin{cases} \beta_1 |x - 1/2|^{4/3} \exp(-K_I C_L) \left[\frac{c_{Ca,L} c_{CO_3,L}}{P_{CaCO_3}(T)} \right]^{1/2}, & C_L < C_C, \\ 0, & C_L \geq C_C \end{cases}$$

где β_1 — кинетический коэффициент и $P_{CaCO_3}(T)$ — произведение растворимости кристаллической фазы; кинетическое уравнение для роста и растворения аморфной фазы

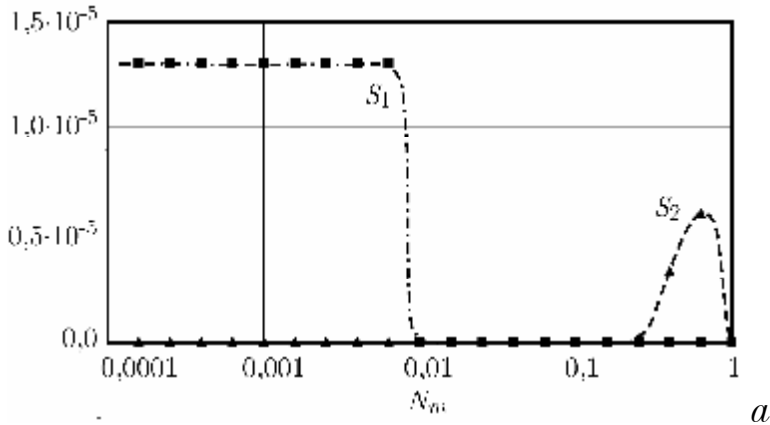
$$\frac{dS_2}{dt} = \beta_2 \left[\frac{(c_{Ca,L})^{1.5} C_L}{P_{S_2}} \right]^{1/2.5} - \begin{cases} \beta_3 (C_L - c_{Ca,L}), & C_L \geq c_{Ca,L}, \\ 0, & C_L < c_{Ca,L} \end{cases}$$

где β_2, β_3 — коэффициенты скорости роста и растворения аморфной фазы, P_{S_2} — её произведение растворимости.

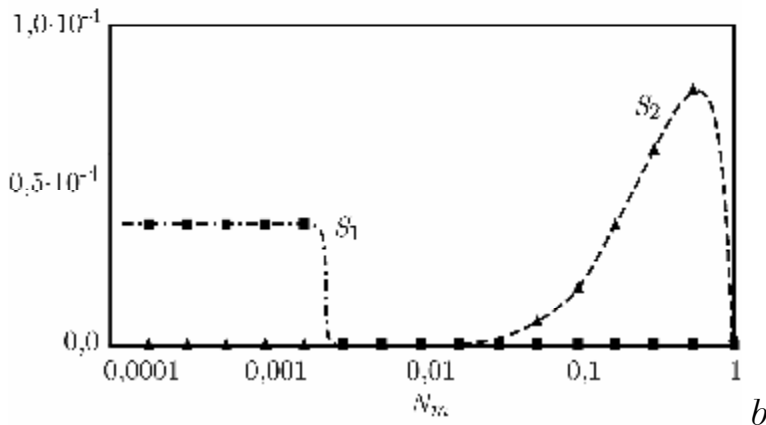
Параметры математической модели для проведения расчётов были приняты по литературным данным. В качестве подгоночных параметров были оставлены кинетические коэффициенты. Их значения, полученные из результатов эксперимента, составили $\beta_1 \approx 10^{-9}$, $\beta_2 \approx 3,16 \cdot 10^{-14} (\text{моль}/\text{м}^3)^{-7/2}$ и $\beta_3 \approx 10^{-6} \text{ моль}/\text{м}^3$.

Проведённое математическое моделирование, в сопоставлении с экспериментальными данными, позволило сделать ряд выводов. Присутствие в системе ингибитора в равной мере тормозит процессы, как роста, так и разрушения кристаллов карбоната кальция. Стационарные сечения фаз представляют собой результат последовательно-параллельного протекания физико-химических процессов как в подсистеме жидкая фаза — аморфная твёрдая фаза, так и в подсистеме жидкая фаза — кристалл.

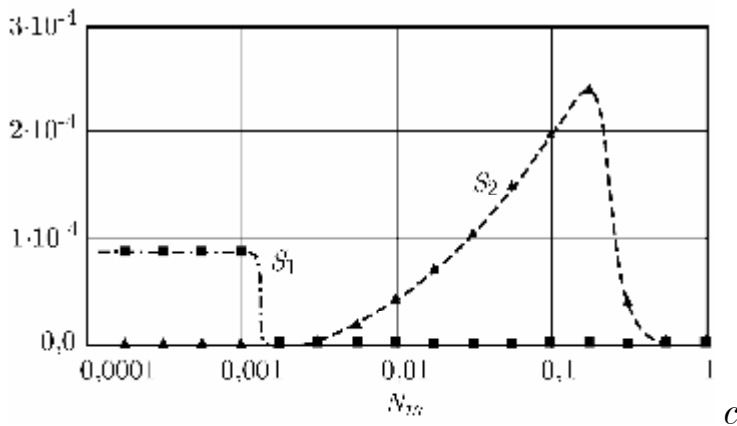
На рис. 11 приведены графики сечений твёрдых фаз S_1 и S_2 как функции мольного соотношения ингибитор:кальций N_m для раз-



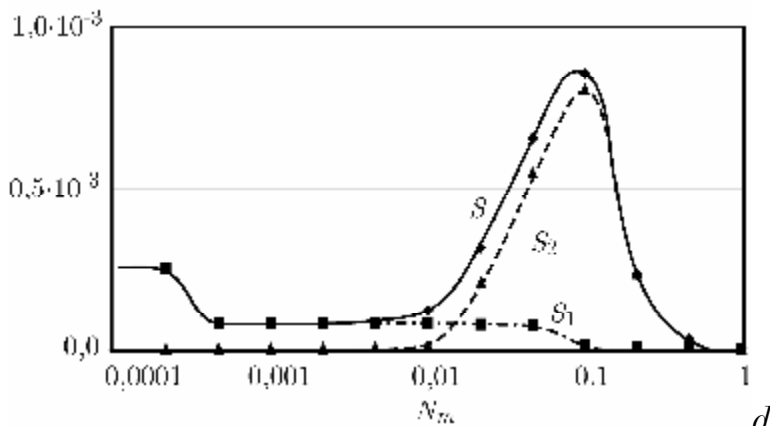
a



b



c



d

Рис. 11.
 Результаты моделирования при различных значениях начальной концентрации кальция \mathbf{c}_{Ca} :
 a — $1,0$ моль/ м^3 ;
 b — $2,0$ моль/ м^3 ;
 c — $5,0$ моль/ м^3 ;
 d — $25,0$ моль/ м^3 .

личных значений c_{Ca} . Зависимость суммарного сечения твёрдых фаз $S = S_1 + S_2$ имеет бимодальный характер, что подтверждает данные о немонотонном характере зависимости $S = f(N_m)$. Максимум S в области малых значений N_m обусловлен образованием кристаллической фазы. Минимум S объясняется эффективным ингибированием кристаллизации в этой области значений N_m , в то же время аморфная твёрдая фаза в этой области термодинамически неустойчива. Максимум S в области более высоких значений N_m объясняется термодинамической устойчивостью аморфной фазы в этой области.

При небольших значениях концентрации ионов кальция минимальное значение сечения твёрдой фазы S равно нулю, то есть возможно полное ингибирование роста кристаллов. При повышении концентрации ионов кальция интервал значений N_m , в котором $S = 0$, сужается и при $c_{Ca} = 5,0$ моль/м³ стягивается в точку, поэтому дозирование ингибитора должно быть тем более точным, чем выше концентрация солей щёлочноземельных металлов в растворе. При бóльших значениях начальной концентрации ионов кальция полное ингибирование солеотложения невозможно.

Результаты моделирования и экспериментально полученные данные графически совмещены на рис. 12. Как видно, согласие результатов математического моделирования с результатами эксперимента неплохое.

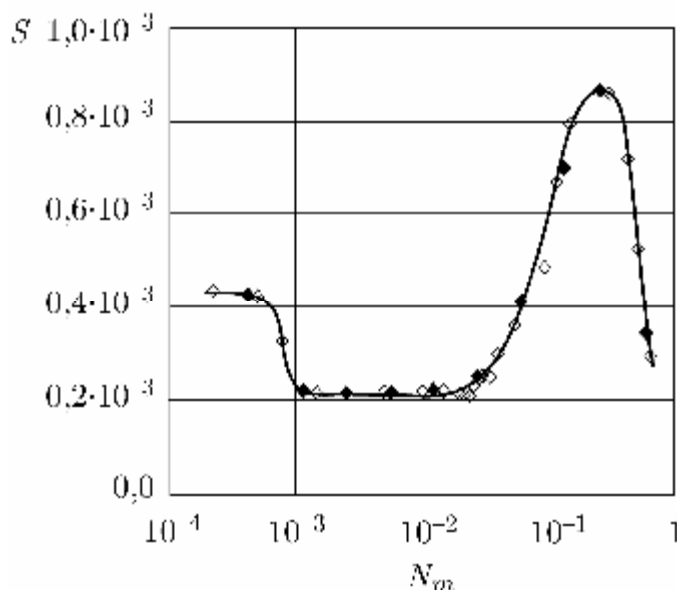


Рис. 12.

Совмещение экспериментальных данных (\square), полученных в § 3.2 с результатами моделирования (\textcircled{R}) при условиях, соответствующих условиям экспериментов.

Глава 4. Технологические режимы и технические решения по защите технологического оборудования от обрастания кристаллами

Разработан способ оценки устойчивости концентрационных режимов ингибиторной обработки воды к возмущениям дозирования ингибитора путём анализа зависимости относительной величины $y(t) = \Delta C_{\text{OUT}}/C_0$ отклонения ΔC_{OUT} концентрации ингибитора от заданного значения C_0 у потребителя от относительной величины $x(t) = \Delta q''/q_0'' = \Delta C_{\text{IN}}/C_0$ отклонения дозирования ингибитора от заданной величины. Расчёт распространения концентрационных возмущений в трубопроводе и резервуаре привёл к следующим выражениям для соответствующих функций Грина во временном представлении — для трубопровода

$$G_P(t) = \begin{cases} 0, & t < V_P/2Q \\ V_P^3/2Q^3 t^3, & t \geq V_P/2Q \end{cases},$$

где Q — расход воды, V_P — объём трубы; для резервуара с объёмом V_V

$$G_V(t) = \exp(-tQ/V_V),$$

и в частотном представлении — для трубопровода:

$$\hat{G}_P(\omega) = \left(1 - \frac{V_P i\omega}{2Q}\right) \exp\left(-\frac{V_P i\omega}{2Q}\right) - \frac{V_P^2 \omega^2}{4Q^2} E_1\left(\frac{V_P i\omega}{2Q}\right),$$

где E_1 — интегральная показательная функция, и для резервуара

$$\hat{G}_V(\omega) = \left(1 + i\omega V_V/Q\right)^{-1}.$$

Проведённый анализ даёт возможность выписать функцию Грина технологической системы произвольной структуры и оценить погрешность поддержания концентрации ингибитора $y(t)$. Так, анализ циркуляционной системы теплоснабжения приводит к следующему выражению для оценки среднего значения $\langle y(t) \rangle$:

$$\langle y(t) \rangle : \left(2\sqrt{3} \xi\right)^{-1} (C_R V_R / C_0 V_0)^2, \quad (13)$$

где C_R — концентрация дозируемого раствора ингибитора, V_R — объём резервуара с раствором ингибитора, C_0 — заданная концентрация ингибитора в системе, V_0 — объём технологической системы, ξ — относительный объём подпитки. Выражение (13) даёт возможность оценить влияние возможных возмущений дозирования ингибитора на концентрационный режим ингибиторной обработки воды.

Для защиты от обрастания кристаллами технологического оборудования, разработано энергонезависимое дозирующее оборудование.

Разработанные процессы защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов внедрены на ряде народнохозяйственных объектов: в системах отопления и системах горячего водоснабжения, как в Удмуртской Республике, так и в других субъектах Российской Федерации, общим числом свыше 80. Внедрение ингибиторной обработки воды на шести котельных с. Каракулино взамен традиционно используемых установок умягчения воды ВПУ дало экономический эффект 550 тыс. руб. по каждой котельной только за счёт снижения капитальных затрат. Снижение эксплуатационных затрат по каждой котельной более 100 тыс. руб. за отопительный сезон. Разрез экранной трубы котла № 2 котельной № 6 после двух лет работы без обработки воды приведён на рис. 13, *a*. Разрез аналогичной трубы после одного года работы при обработке воды ингибитором приведён на рис. 13, *b*.

Аналогичные экономические и технические результаты получены при внедрении ингибиторной обработки воды в отопительных котельных с. Понино, с. Кочишево, дер. Парзи и пос. Дзякино Глазовского района, в системах горячего водоснабжения городов Можга и Сарапул, других системах жизнеобеспечения Удмуртской Республики и других регионов Российской Федерации.

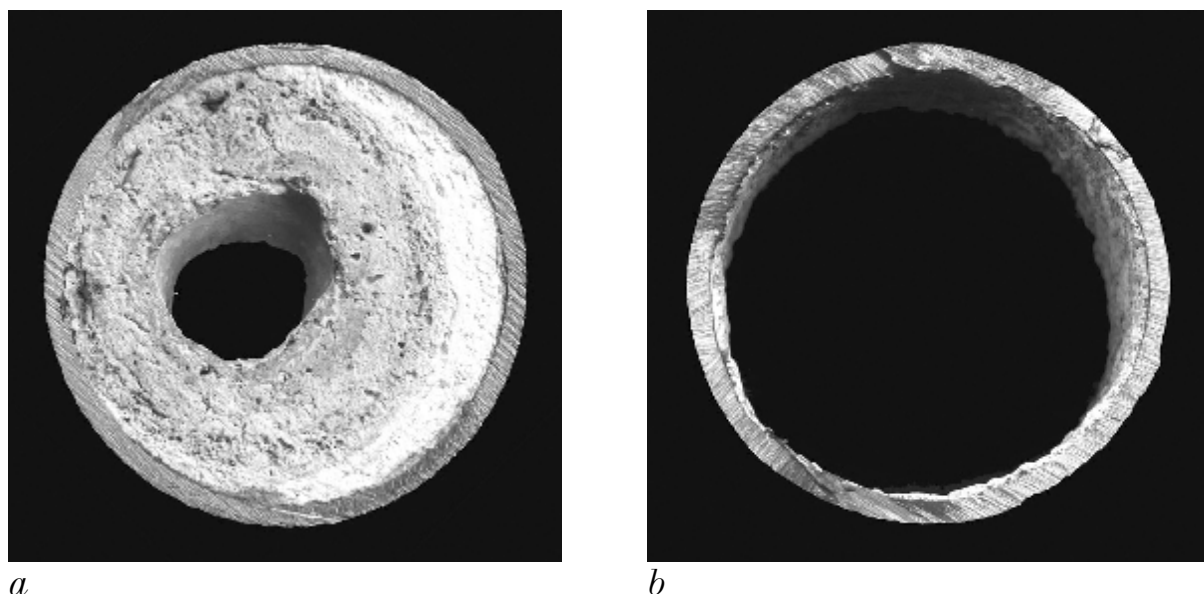


Рис. 13. Вырезки из экранных труб котла № 2 котельной № 6 с. Каракулино:

(a) по истечении 2 лет работы без ингибиторной обработки воды с отложениями карбоната кальция (справа — огневая сторона трубы).

(b) по истечении 1 года работы в условиях ингибиторной обработки воды.

Выводы

1. Разработана модель ингибирования роста кристаллов, справедливая в области значений относительного пересыщения раствора до единицы. Модель учитывает статистическое распределение частиц ингибитора на террасах кристалла методами интегральной геометрии с использованием теории континуального протекания в случайном потенциальном рельефе. Эта модель приводит к нелинейным зависимостям скорости роста кристалла от степени покрытия поверхности и концентрации ингибитора. Модель позволяет определить критическую степень покрытия поверхности и концентрацию ингибитора, при которой кристаллизация полностью прекращается. Результаты компьютерного моделирования с использованием предложенной модели согласуются с опубликованными экспериментальными данными.
2. Разработана модель ингибирования роста кристаллов, справедливая в интервале значений относительного пересыщения порядка десятков и сотен. Модель основана на предположении о блокировании отдельных ячеек кристаллической решётки частицами ингибитора и на анализе статистического распределения этих частиц методами интегральной геометрии. Данная модель приводит к количественным выражениям для критической степени заполнения поверхности, которые согласуются с экспериментальными данными.
3. Дана оценка относительного пересыщения раствора, при котором предотвратить образование твёрдой фазы путём введения ингибиторов невозможно. Разработана модель ограниченного роста микрокристаллов в присутствии ингибитора при высоких значениях относительного пересыщения раствора, основанная на модели роста микрокристаллов Лифшица — Слёзова. Предложенная модель позволяет вычислить концентрацию ингибитора, предотвращающую образование кристаллов, превосходящих заданный предельный размер, и объясняет различия в значениях требуемой концентрации ингибитора, определяемых экспериментально оптическим и химико-аналитическим методами.
4. Получены экспериментальные данные по образованию твёрдых фаз в системе вода — карбонат кальция — ингибитор. Экспериментально подтверждён немонотонный характер зависимости относительного сечения твёрдой фазы от концентрации ингибитора в системе. Показано, что твёрдые фазы, образующиеся в системе вода — карбонат кальция — ингибитор при различных значениях мольного соотношения ингибитор:кальций, имеют различную структуру.

5. На основании развитых теоретических представлений о механизме ингибирования роста кристаллов и полученных экспериментальных данных разработана математическая модель конкурентного фазообразования в системе вода—соль щёлочноземельного металла—ингибитор, согласующаяся с экспериментальными данными.
6. Показано, что немонотонный характер зависимости сечения твёрдых фаз от концентрации ингибитора является результатом протекания последовательно-параллельных физико-химических процессов в подсистемах жидкая фаза — аморфная твёрдая фаза и жидкая фаза — кристалл. При этом важна временная последовательность роста аморфной и кристаллической фазы.
7. Установлено, что применение ингибиторов роста кристаллов для защиты технологического оборудования от обрастания кристаллическими осадками является эффективным только в ограниченной области концентраций солей щёлочноземельных металлов. Для различных значений концентрации солей щёлочноземельных металлов установлены предельные значения концентрации ингибитора C_{0-} и C_{0+} , задающие интервал концентрационных режимов эффективной защиты технологического оборудования.
8. Разработан способ оценки устойчивости концентрационных режимов ингибиторной обработки воды к возмущениям дозирования ингибитора и методика выбора технологических режимов дозирования ингибиторов, обеспечивающих поддержание концентрации ингибитора в необходимых пределах.
9. Разработаны и внедрены технологические устройства дозирования ингибиторов. В опытно-промышленной эксплуатации достигнута высокая эффективность защиты теплотехнического оборудования.

Список работ автора по теме диссертации

1. Чаусов Ф. Ф., Плетнёв М. А., Казанцева И. С., Юркунс В. Л., Пономарёв В. О., Князев В. В. Экономичный метод очистки отопительных котельных с использованием комплексонов // «Экология и промышленность России» (ЭКИП), 2004, № 7, с. 9—13.
2. Чаусов Ф. Ф., Раевская Г. А., Плетнёв М. А., Коптелов А. И., Таболкина Т. В. Андреев Ю. П. Применение комплексонов при обработке воды для паровых котлов // ЭКИП, 2003, № 6, с. 17—22.
3. Чаусов Ф. Ф., Дедюхин П. С., Бартенев О. А., Плетнёв М. А., Раевская Г. А. Комплексоновые технологии в коммунальной теплоэнергетике // ЭКИП, 2001, № 10, с. 16—19.
4. Чаусов Ф. Ф., Германов Ю. Н. Расчёт коэффициента отфильтровывания и гидравлического сопротивления волокнистой филь-

- ровальной перегородки с использованием размерности Хаусдорфа–Безиковича // ТОХТ, 2001, Т. 35, № 4, с. 372–376.
5. Чаусов Ф. Ф., Дедюхин П. С., Бартенев О. А., Плетнёв М. А., Раевская Г. А. Распределение ингибиторов коррозии и накипеобразования в гидравлических сетях со сложной топологической структурой // «Химическое и нефтегазовое машиностроение» (ХНГМ), 2002, № 9, с. 46–48.
 6. Чаусов Ф. Ф., Плетнёв М. А., Раевская Г. А., Германов Ю. Н. Условия стабильности водно-химического режима гидравлических сетей // ХНГМ, 2003, № 2, с. 34–37.
 7. Чаусов Ф. Ф., Германов Ю. Н. Фрактальная размерность и эксплуатационные показатели волокнистых фильтровальных материалов // ХНГМ, 2000, № 4.
 8. Чаусов Ф. Ф., Германов Ю. Н. Инженерная методика расчёта волокнистой фильтровальной перегородки объёмного действия // ХНГМ, 2000, № 9.
 9. Чаусов Ф. Ф., Германов Ю. Н., Раевская Г. А. Расчёт распределения примесей и добавок в водных сетях // ЭКИП, 2002, № 9, с. 23–26.
 10. Чаусов Ф. Ф., Раевская Г. А. Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. — 2-е издание. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»: 2003 — 280 с.
 11. Свидетельство на полезную модель РФ № 22714. Дозатор для жидких реагентов / Чаусов Ф. Ф., Бартенев О. А., Плетнёв М. А., Раевская Г. А. — Бюллетень № 11, 2002.
 12. Патент РФ № 2249795. Дозатор для жидких реагентов / Чаусов Ф. Ф., Раевская Г. А., Плетнёв М. А. — Бюллетень № 10, 2005.
 13. Чаусов Ф. Ф. К вопросу о механизме ингибирования кристаллизации органофосфонатами. Препринт / Под ред. С. С. Савинского. — Ижевск: Удмуртский НЦ УрО РАН — УдГУ, 2004. — 76 с.
 14. Журавлёв В. А., Чаусов Ф. Ф., Савинский С. С. Математическая модель конкурентного фазообразования в условиях адсорбционного ингибирования. Препринт. — Ижевск: Удмуртский НЦ УрО РАН — УдГУ, 2004. — 44 с.
 15. Чаусов Ф. Ф., Плетнёв М. А. Применение ингибиторов солеотложений и коррозии в системах отопления // «Сантехника, отопление, кондиционирование» (СОК), 2003, № 9, с. 12–15.
 16. Чаусов Ф. Ф., Плетнёв М. А., Казанцева И. С. Опыт применения комплексонной обработки воды в системе горячего водоснабжения города Можга // СОК, 2004, № 3, с. 26–28.
 17. Чаусов Ф. Ф., Плетнёв М. А., Казанцева И. С. Химический контроль комплексонной водоподготовки // СОК, 2004, № 9, с. 16–19.

Отпечатано с авторского оригинал-макета

Подписано в печать 06.05.2005. Сдано в производство 06.05.2005.
Формат 60×90¹/₁₆. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Усл. печ. л. 1,7.
Гарнитура Обыкновенная новая. Тираж 120 экз. Заказ 756.

Типография Удмуртского государственного университета.
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 4.