

Удмуртский государственный университет

На правах рукописи

УДК 548.545:532.785

Чаусов Фёдор Фёдорович

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

Теория и технические приложения

Специальность 02.00.04 — Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических
наук, профессор В. А. Журавлёв

Ижевск 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Литературный обзор	10
1.1. Экспериментальные исследования и разработки по ингибированию роста кристаллов в водных растворах	10
1.2. Теоретические модели роста кристаллов и ингибирующего влияния примесей	23
1.3. Технические решения по защите технологического оборудования от обрастания кристаллами	34
2. Теоретический анализ ингибирования роста кристаллов	47
2.1. Феноменологическая модель ингибирования роста кристаллов	47
2.2. Микроскопическая модель ингибирования роста кристаллов	62
2.3. Ингибирование массовой кристаллизации в сильно пересыщенных растворах	76
3. Образование твёрдых фаз в многокомпонентных водных системах, содержащих ингибитор кристаллизации	86
3.1. Методика эксперимента	86
3.2. Результаты эксперимента	90
3.3. Математическая модель конкурентного образования кристаллической и аморфной фаз	100
3.4. Результаты математического моделирования и их сравнение с экспериментальными данными	106
4. Технологические режимы и технические решения по защите технологического оборудования от обрастания кристаллами	118

4.1. Устойчивость концентрационных режимов ингибиторной обработки воды к возмущениям дозирования ингибитора	118
4.2. Энергонезависимое дозирующее оборудование для обработки воды ингибиторами роста кристаллов	127
4.3. Внедрение процессов защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов....	133
Выводы	140
Литература	143
Приложения	154
Приложение 1. Карта водно-химического режима системы горячего водоснабжения ЦТП-2 г. Можга	155
Приложение 2. Акт внедрения результатов диссертационной работы в МУП ЖКХ г. Можга	156
Приложение 3. Карта водно-химического режима системы горячего водоснабжения г. Сарапул.....	158
Приложение 4. Акт внедрения результатов диссертационной работы в МУ «Энергоуправление г. Сарапул»	159
Приложение 5. Карта водно-химического режима паровой котельной ЦППН НГДУ «Заинскнефть» ОАО «Татнефть»	160
Приложение 6. Акт внедрения новой техники в НГДУ «Заинскнефть» ОАО «Татнефть»	161
Приложение 7. Внедрение технологий защиты технологического оборудования ингибиторами роста кристаллов в Удмуртской Республике	162
Приложение 8. Внедрение технологий защиты технологического оборудования ингибиторами роста кристаллов в Российской Федерации	163

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Проблема роста кристаллов актуальна не только с точки зрения целенаправленного выращивания кристаллов с минимумом дефектов структуры, находящихся применение во многих отраслях современной техники. Для целого ряда отраслей промышленности имеет большое практическое значение обратная задача — ингибирование (торможение) роста кристаллов. Настоящая работа посвящена исследованию частного случая этой проблемы — ингибированию роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов.

Актуальность этой темы predetermined тем, что рост кристаллов солей щёлочноземельных металлов приводит к обрастанию технологического (в частности, теплотехнического и нефтепромыслового) оборудования кристаллическими отложениями. Образование отложений в технологическом оборудовании резко снижает его эффективность и повышает затраты энергии на его функционирование. Образование кристаллических отложений в нефтеносных пластах снижает проницаемость пласта и дебит эксплуатационных скважин. По этой причине большое практическое значение имеет разработка физико-химических основ ингибирования роста кристаллов солей щёлочноземельных металлов.

В качестве ингибиторов роста кристаллов солей щёлочноземельных металлов применяют различные соединения, способные к адсорбции или же к встраиванию в поверхностный слой кристаллов с образованием прочных поверхностных комплексов. Из числа таких соединений на практике применяют высокомолекулярные поверхностно-активные вещества природного (например, гуматы) или синтетическо-

го происхождения (полимеры на основе акриловой и малеиновой кислот). Значительное распространение в качестве ингибиторов роста кристаллов солей щёлочноземельных металлов, как в общемировой, так и в отечественной практике получили комплексы фосфоновых кислот с ионами металлов (фосфонаты).

В настоящее время накоплен достаточно большой объём экспериментальных данных о влиянии ингибиторов на кинетику роста кристаллов солей щёлочноземельных металлов из водных растворов. Экспериментальные данные свидетельствуют о нелинейной зависимости скорости роста кристалла w от степени покрытия поверхности ингибитором Θ и концентрации ингибитора в растворе C .

В литературе предложены различные теоретические модели влияния ингибиторов на скорость роста кристаллов, которые позволяют выразить w как функцию Θ или C . Общим недостатком описанных в литературе моделей является линейный характер зависимости $w(\Theta)$. Если адсорбция ингибитора описывается законом Генри $\Theta \propto C$, что имеет место в практически важных случаях, то предсказываемая известными моделями зависимость $w(C)$ также является линейной.

Несогласие известных теоретических моделей с экспериментальными данными препятствует углублению теоретических представлений о механизме действия ингибиторов роста ионных кристаллов и созданию эффективных технологических процессов защиты теплотехнического оборудования от обрастания кристаллами.

В данной работе разработаны 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 обо-

рудования от обрастания, успешно внедрённые на ряде объектов России.

Цели и задачи исследования

Целью работы было 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 решались следующие задачи:

1. Разработка моделей ингибирования роста кристаллов в широком интервале значений относительного пересыщения раствора.
2. Получение экспериментальных данных о квазиравновесных фазовых состояниях в многокомпонентной системе вода — соль щёлочноземельного металла — ингибитор.
3. Разработка математической модели, описывающей квазиравновесные фазовые состояния и кинетику конкурентного фазообразования в многокомпонентной системе вода — соль щёлочноземельного металла — ингибитор
4. Определение оптимальных параметров технологических режимов, обеспечивающих эффективную защиту технологического оборудования.
5. Разработка и опытно-промышленная проверка технологических процессов защиты технологического оборудования от обрастания ионными кристаллами.

Научная новизна работы

1. Разработана теоретическая модель механизма ингибирования роста кристаллов, предсказывающая нелинейную зависимость скорости роста кристалла W от степени покрытия поверхности Θ и кон-

центрации ингибитора в растворе C . Модель согласуется с экспериментальными данными.

2. Получены экспериментальные данные о квазиравновесных фазовых состояниях в многокомпонентной системе вода — соль щёлочноземельного металла — ингибитор. Разработана математическая модель конкурентного фазообразования. Математическая модель согласуется с экспериментальными данными.
3. Установлены оптимальные параметры технологических режимов ингибирования роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов и технологические пределы эффективности применения ингибиторов.
4. 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 из водных растворов солей щёлочноземельных металлов и конкурентного фазообразования в многокомпонентной водной системе при ингибировании кристаллизации. Данные модели использованы для решения практически важной задачи отыскания оптимальных технологических режимов защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами. Кроме того, 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 Удмуртской Республики, в системах горячего водоснабжения городов Можга и Сарапул и других системах жизнеобеспечения.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Модель ингибирования роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов, основанная на адсорбции частиц ингибитора на ростовых террасах, анализе вероятностного распределения этих частиц методами интегральной геометрии и использовании теории континуального протекания на случайном потенциальном рельефе. Модели, известные из литературных источников, могут быть получены из предложенной как частный случай.
2. Экспериментальные данные о квазиравновесных фазовых состояниях в многокомпонентной системе вода — соль щёлочноземельного металла — ингибитор.
3. Математическая модель конкурентного фазообразования в многокомпонентной системе вода — соль щёлочноземельного металла — ингибитор.
4. Технологические процессы защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов.

Личное участие автора и благодарности

Работа над диссертацией проводилась 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. Я 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.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Экспериментальные исследования и разработки по ингибированию роста кристаллов в водных растворах

Для ингибирования роста кристаллов в водных средах применяют вещества различной химической природы. Из числа химических соединений природного происхождения на практике применяют гуминовые кислоты [1 — 3]. Из препаратов синтетического происхождения нашли применение полимеры на основе акриловой и малеиновой кислот [1, 3, 4, 5].

Значительное распространение в качестве ингибиторов роста кристаллов получили комплексы фосфоновых кислот с ионами металлов (фосфонаты) [5 — 17]. Фосфонаты применяют как в виде индивидуальных химических соединений, так и в виде смесей с гуминовыми кислотами и синтетическими полимерами [5]. Из числа фосфонатов наибольшее распространение в качестве ингибиторов роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов 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 диэтилентриаминпентаметилфосфоновой кислоты $(H_2O_3P)_2N-CH_2CH_2-N(PO_3H_2)-CH_2CH_2-N(PO_3H_2)_2$ и фосфобутантрикарбоновой кислоты $HOOC-CH_2-CH(PO_3H_2)-CH(COOH)-CH_2-COOH$.

Первые предложения о применении фосфонатов в качестве ингибиторов роста кристаллов солей щёлочноземельных металлов в отечественной практике принадлежат Дятловой и др. [6]. Большой опыт практического применения фосфонатов для защиты теплотехнического обо-

рудования от обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов накоплен Маргуловой и др. [7, 8]. В значительной мере эти разработки обобщены и развиты в работах [9 — 12].

Простейшим подходом к ингибированию роста кристаллов является введение в водную среду в качестве ингибиторов фосфоновых (в частности, НТФ и ОЭДФ) кислот. Так, на основе НТФ кислоты Цирульникова и др. разработали ингибитор отложений минеральных солей ИОМС-1 [13]. Этот ингибитор представляет собой водный раствор натриевых солей НТФ кислоты с примесями метилиминодиметилфосфоновой кислоты с $\text{pH} = 5,5 \dots 7,5$. Ингибитор ИОМС-1 показал достаточно высокую эффективность защиты от роста кристаллов CaCO_3 и CaSO_4 в водных средах. Технологический процесс производства ингибитора ИОМС-1 включает нейтрализацию гидроксидом натрия маточного раствора после кристаллизации НТФ кислоты и последующую стандартизацию полученного реагента. Близкие по составу и свойствам ингибиторы «Аминат-А» и «Аминат-К» разработали специалисты ООО НПФ «Траверс» [14].

Помимо применения чистых фосфоновых кислот, предложен ряд технических решений по разработке смесевых составов. Например, Дрикер и др. предложили и защитили патентом [15] состав для предотвращения отложений и коррозии, который содержит (масс. %): фосфонсодержащие комплексы — 13...25, антифриз (например, серийно выпускаемый антифриз «Тосол» или «Лена») — 1...20. Как известно, в состав упомянутых антифризов входят этиленгликоль, регуляторы поверхностного натяжения и ингибиторы коррозии стали. По данным авторов патента, введение в состав композиции антифриза позволяет повысить эффективность ингибирования солеотложений при температурах более 363 К (90 °С). Дополнительным эффектом является ингибирование коррозии стали.

Сходные решения предложили специалисты НИИнефтепромхим Бикчантаева и др. [16, 17]. Предложенный ими состав для ингибирования роста кристаллов карбонатов [16] содержит следующие компоненты (масс. %): ОЭДФ кислота — 8...16, алканоламин — 6...8, этиленгликоль — 20...42. Состав для предотвращения неорганических солеотложений, включающих соединения железа [17], содержит ОЭДФ кислоту — 25...38, алканоламин — 20...31, и метиловый спирт или этиленгликоль — 8...18 (масс. %). Применение таких композиций оказывается более эффективным, чем применение чистой ОЭДФ, при высоких значениях относительного пересыщения σ и при высокой температуре среды.

Состав для предотвращения неорганических солеотложений, также включающий водный раствор этиленгликоля, в котором растворены фосфоновые кислоты (0,1...0,125 масс. %) и натриевые соли полиакриловых кислот (0,375...0,9 масс. %), предложили Перекупка и др. [18].

Лялина и др. запатентовали состав для предотвращения отложения солей и песка при добыче нефти [19], который содержит НТФ или ОЭДФ кислоту — 5...75 масс. % и битум нефтяной строительный (остальное). Введение в состав ингибитора битума позволяет, по утверждению авторов, защитить нефтепромысловое оборудование от воздействия песка.

Состав для ингибирования солеотложений, коррозии и отмывки оборудования в системах оборотного водоснабжения, разработанный Ильиным и др. [20], содержит по 5...12 масс. % ОЭДФ кислоты, полифосфата натрия и лигносульфоната натрия, а также 8...16 масс. % окиси алкилдиметиламина.

Вышеперечисленные примеры показывают, что в ряде случаев введение поверхностно-активных веществ повышает эффективность

применения фосфонатов как ингибиторов кристаллизации солей щелочноземельных металлов.

Более эффективно использование в качестве ингибиторов не самих фосфоновых кислот, а их комплексов с металлами (фосфонатов).

Так, состав для предотвращения солеотложений, предложенный Ивашовым [21], содержит нитрилотриметилфосфонат кальция (20...40 масс. %) и оксиэтилидендифосфонат натрия (10...30 масс. %). Дополнительно описываемая рецептура включает отходы полистирола (10...30 масс. %) и кубовые остатки производства капролактама на стадии бензойной кислоты (20...40 масс. %). Данная рецептура позволяет увеличить продолжительность действия ингибитора.

Способ предотвращения солеотложений и биообрастаний в системах водоснабжения, предложенный Дриккером и др. [22], заключается в том, что в качестве фосфонатов используют композицию ингибитора ИОМС-1 и его комплекса с медью. Мольное соотношение препарата ИОМС-1 и его медного комплекса лежит в интервале 5:1 ... 1:1. Данный способ позволяет повысить эффективность обработки воды.

Большое практическое применение в качестве ингибиторов роста кристаллов получили комплексы ОЭДФ и НТФ кислот с цинком. Первоначально комплекс ОЭДФ кислоты с цинком (оксиэтилидендифосфонатоцинкат, $ZnOЭДФ$) был предложен Кузнецовым и др. [23] в качестве ингибитора коррозии железа и его сплавов в нейтральных и слабощелочных средах. Однако эксплуатационные испытания показали, что помимо противокоррозионного действия, $ZnOЭДФ$ является эффективным ингибитором кристаллизации $CaCO_3$, $CaSO_4$, $BaSO_4$.

Таким же действием обладает, например, ингибитор коррозии чёрных металлов в нейтральных водных средах на основе $ZnOЭДФ$, защищённый патентом Кузнецова и др. [24]. Ингибитор дополнительно содержит растворимую соль алюминия при следующем соотношении

компонентов (масс. %): ОЭДФ кислота — 25...50; соль цинка (в пересчёте на Zn^{2+}) — 25...50; соль алюминия (в пересчёте на Al^{3+}) — 25...50. Также Кузнецов и др. предложили ингибитор коррозии металлов [25], который содержит (масс. %): производное фосфоновой кислоты — 40...50; соль цинка — 25..30; нерастворимую соль двухвалентного олова — 25...30.

Аналогичный состав для ингибирования солеотложений и коррозии на основе НТФ кислоты предложили Ковальчук и др. [26]. Компонентами состава являются (масс. %): НТФ кислота — 18...22; окись цинка — 3,2...4,0; едкий натр — 5,5...6,5. Ковальчук также предложил и защитил патентом [27] состав на основе ОЭДФ кислоты для ингибирования солеотложений и коррозии и способ его получения. Состав содержит ОЭДФ кислоту, гидроокись натрия, окись цинка и воду при следующем соотношении компонентов (масс. %): ОЭДФ кислота — 16,4...20,4; гидроокись натрия — 6,5...8,3; окись цинка — 5,9...7,32. Способ получения состава включает предварительное смешивание гидроокиси натрия с водой. Затем вводят окись цинка и перемешивают при нагревании не менее 50 – 60 минут, после чего добавляют раствор ОЭДФ и снова перемешивают не менее 60 – 90 минут, при этом поддерживают температуру реакционной смеси 353...363 К (80 – 90 °С).

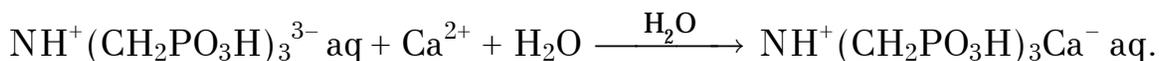
Ингибиторы, предложенные Кузнецовым и Ковальчуком, представляют собой комплексы ОЭДФ и НТФ кислот с металлами, преимущественно, цинком. Эти комплексы способны интенсивно сорбироваться на поверхности ионных кристаллов (в частности, кристаллов солей щёлочноземельных металлов) и ингибировать рост этих кристаллов. Можно сделать вывод, что препараты $ZnOЭДФ$ и $ZnНТФ$ являются эффективными средствами защиты теплотехнического оборудования от обрастания ионными кристаллами, а также существенно снижают скорость коррозии сталей в нейтральных и щёлочных средах.

В настоящее время накоплен достаточно большой объём экспериментальных данных о влиянии ингибиторов на кинетику роста кристаллов в водных растворах солей щёлочноземельных металлов [28 — 32]. Мнение о том, что ингибирующее действие фосфонатов некоторым образом связан с их адсорбцией на поверхности кристаллов, принадлежит авторам целого ряда работ. Следует оговориться, что понятие адсорбции здесь и далее в данной работе применяется в наиболее общей форме, как удерживание частиц ингибитора на поверхности кристалла. Механизм этого взаимодействия, применительно к фосфонатам, в настоящее время не выяснен. Вероятнее всего, имеет место частичное встраивание комплексного иона в поверхностный слой кристалла, на что указывают высокие значения соответствующих констант адсорбции.

Так, в работе Дрикера и др. [28] даётся количественная оценка степени заполнения поверхности, необходимой для ингибирования кристаллизации: «Установлено, что для полного ингибирования процесса кристаллизации достаточно экранирования от 10% поверхности твёрдой фазы».

В работах Ксиао и др. [29] и Кана и др. [30] показано, что решающую роль в процессах ингибирования роста ионных кристаллов играют комплексные ионы фосфоновых кислот со щёлочноземельными металлами (фосфонаты). На примере нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) кислоты показано, что в водных средах даже с высокой жёсткостью (вплоть до : 50 моль/м^3) НТФ кислота образует в основном монокальциевый комплекс, хорошо растворимый в воде и в то же время сильно адсорбируемый поверхностью кристаллов солей щёлочноземельных металлов. Процессы ионизации НТФ кислоты в водной среде

и образования комплексного иона нитрилотриметилфосфоната кальция (НТФК) могут быть проиллюстрированы следующей схемой:



Образующийся ион нитрилотриметилфосфоната кальция (НТФК), строение которого детально изучено в работе [31], интенсивно встраивается в поверхностные слои кристаллов солей щёлочноземельных металлов $[\text{CaCO}_3, (\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3, \text{CaSO}_4, \text{BaSO}_4]$ и эффективно ингибирует их рост в водных растворах.

Большой объём экспериментальных количественных данных по адсорбции комплексов фосфонатов содержится в весьма фундаментальной работе Томсона и др. [32]. Авторы этой работы показали, что поверхностное взаимодействие этих ингибиторов с кристаллами солей щёлочноземельных металлов в актуальном интервале значений концентрации ингибитора (до 10^{22} ион/ м^3 , или 10^{-2} моль/ м^3) может быть описано как адсорбция по закону Генри

$$\lambda = \mathbf{K}_A \mathbf{C}, \quad (1.1)$$

где λ — поверхностная концентрация ингибитора, ион/ м^2 или моль/ м^2 ; \mathbf{C} — объёмная концентрация ингибитора, ион/ м^3 или моль/ м^3 ; \mathbf{K}_A — константа адсорбции, м. Величина \mathbf{K}_A с точностью до предэкспоненциального множителя определяется энергией взаимодействия «ингибитор — кристалл» (глубиной потенциальной ямы для частицы ингибитора на поверхности кристалла) [33].

Согласно [32] в случае взаимодействия НТФК с поверхностью кальцита $K_A = 2,7 \cdot 10^{-4}$ м, а в случае взаимодействия того же комплекса с поверхностью барита $K_A = 2,2 \cdot 10^{-4}$ м.

Также в работе [32] показано, что время индукции кристаллизации барита экспоненциально возрастает с увеличением концентрации НТФК (рис. 1.1). Под временем индукции τ в экспериментальной практике понимают время от начала процесса кристаллизации до образования кристаллов, обнаруживаемых используемым аналитическим методом. Таким образом, вообще говоря, время индукции зависит от используемого аналитического метода, и физический смысл имеет лишь отношение времени индукции в присутствии ингибитора к времени индукции в отсутствие ингибитора.

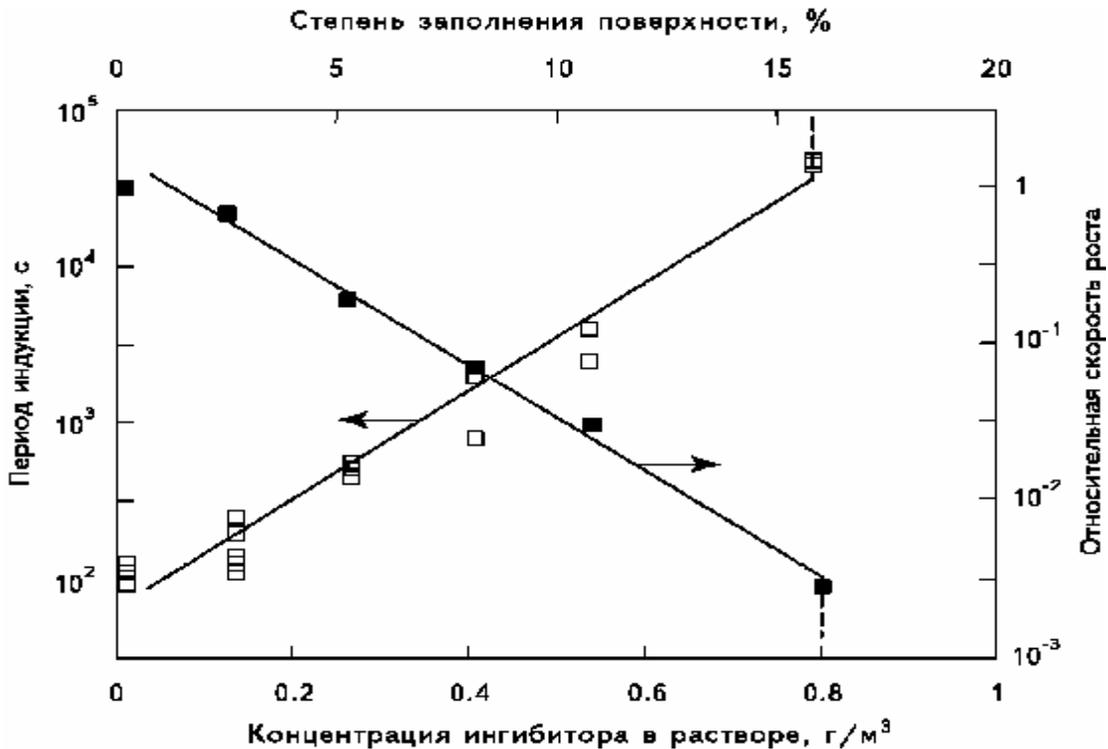


Рис. 1.1.

Зависимость периода индукции τ кристаллизации барита (по данным [32]) и относительной скорости кристаллизации $w(C)/w(0)$ (полученной оценкой $w \propto \tau^{-1}$) от концентрации ингибитора в растворе C и степени заполнения поверхности Θ .

Полагая, что скорость роста кристалла обратно пропорциональна времени индукции, можно прийти к выводу, что зависимость скорости кристаллизации от концентрации ингибитора (НТФК) описывается зависимостью вида

$$\mathbf{w}(\mathbf{C}) = \mathbf{w}(0) \exp(-\mathbf{K}_i \mathbf{C}), \quad (1.2)$$

где \mathbf{C} — концентрация ингибитора, \mathbf{K}_i — некоторая константа, не зависящая от концентрации ингибитора, которую можно назвать константой эффективности ингибирования. В полулогарифмических координатах зависимость (1.2) имеет линейный график и, как видно из рис. 1.1, экспериментальные данные действительно хорошо аппроксимируются прямой линией.

В работе [32] Томсон и др. вычислили также степень заполнения поверхности (равную $\Theta = \mathbf{f}\lambda$, где \mathbf{f} — площадь, занимаемая одной частицей ингибитора) и показали, что существует критическое значение степени заполнения $\Theta_{\mathbf{C}}$ (в рассматриваемом случае $\Theta_{\mathbf{C}} = 16\%$), при достижении или превышении которого процесс кристаллизации скачкообразно прекращается. Это разумно соотносится с утверждением, содержащимся в работе [28], что «...для полного ингибирования процесса кристаллизации достаточно экранирования от 10% поверхности твёрдой фазы», если учесть, что в работе [28] речь идёт о кристаллизации CaCO_3 в форме кальцита, а в работе [32] — BaSO_4 .

Таким образом, зависимость (1.2) имеет ограничение при критической степени покрытия поверхности $\Theta_{\mathbf{C}}$ и, следовательно, может быть записана в следующей форме:

$$\mathbf{w}(\mathbf{C}) = \begin{cases} \mathbf{w}(0) \exp(-\mathbf{K}_i \mathbf{C}), & \Theta < \Theta_{\mathbf{C}} \\ 0, & \Theta \geq \Theta_{\mathbf{C}} \end{cases}. \quad (1.3)$$

Вместе с тем, остаётся неясным механизм влияния частиц ингибитора на скорость кристаллизации. Предпринятые авторами некоторых работ [6, 7, 28] попытки связать влияние ингибиторов с изменением поверхностной энергии кристалла, по-видимому, не приводят к разумным выводам. Невозможно принять объяснение авторов работы [28], что механизм действия органофосфонатов «...заключается в образовании адсорбционно-химического соединения на активных центрах зародышей твёрдой фазы, приводящего к дополнительной гидрофилизации их поверхности и прекращению роста кристаллов». Гидрофилизация поверхности кристаллов, находящихся в водной среде, должна была бы приводить к снижению энергии межфазной границы $\sigma \propto C^{-1}$, снижению потенциального барьера образования двухмерного зародыша $A \propto \sigma$ и, как следствие, к резкому повышению скорости кристаллизации $w(C) \propto \exp(C)$. Кроме того, если бы механизм действия ингибиторов сводился к гидрофилизации поверхности кристаллов, то эффективность различных ингибиторов находилась бы в непосредственной связи с их поверхностной активностью. Однако органофосфонаты, обладающие значительно меньшей поверхностной активностью, чем высшие алкиламины или алкилсульфонаты, обладают значительно большей эффективностью, как ингибиторы кристаллизации.

До настоящего времени не ясно, на каких именно участках поверхности кристалла адсорбируются или встраиваются частицы ингибитора. Трудно понять физический смысл утверждения, содержащегося в ряде работ, например, [6, 28], что адсорбция происходит «...на активных центрах зародышей твёрдой фазы», так как из оригинальных работ неясно, что именно их авторы считают «активными центрами».

Классический подход, предложенный Фольмером [34], предполагает выделение на поверхности кристалла различных положений, в ко-

торых адсорбированная частица обладает различной энергией связи с кристаллом. Эта энергия является наименьшей для положения адсорбированной частицы на плоскости грани (фасетки) кристалла и наибольшей — в случае положения частицы в изломе ступени роста (кинке). Положению адсорбированной частицы на ступени роста отвечает промежуточное значение энергии адсорбции.

Как будет показано в §1.2, предположение об адсорбции ионов ингибитора в кинках приводит к противоречию с экспериментальными данными. Кроме того, Фольмер [34] показал, что кинки занимают очень малую долю поверхности кристалла, и попадание частицы ингибитора в кинк возможно лишь в итоге продолжительного блуждания адсорбированной частицы по поверхности террасы (фасетки) кристалла. Частицы фосфонатов характеризуются высокой энергией адсорбции (порядка одного электронвольта), поэтому их блуждание протекает весьма замедленно в сравнении с перемещением ступеней и кинков по поверхности растущего кристалла. Как следствие гипотеза об их адсорбции на кинках или ступенях представляется сомнительной. Ристхауз и др. [35], используя атомно-силовой микроскоп, наблюдали на поверхности кристаллов гипса, барита и целестина частицы оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты, находящиеся на ступенях роста. Эти наблюдения могут быть с равным правом интерпретированы любым образом: либо частицы фосфонатов действительно адсорбировались на ступени или кинке, либо наблюдается результат торможения движущейся ступени (кинка) частицей фосфоната, ранее адсорбированной на фасетке. В той же работе указывается, что частицы гексаза-18-краун-6-аминометилфосфоната наблюдались адсорбированными на фасетках. Рейхани и др. [36], используя атомно-силовой микроскоп, показали, что на поверхности кристаллов кальцита частицы фосфонатов наблюдаются как на ступенях, так и на фасетках. Наконец, в пользу

адсорбции или встраивания частиц фосфонатов на фасетках говорят наблюдаемые в экспериментах [28, 32] значения степени покрытия поверхности $\Theta : 0,1$. Очевидно, наблюдаемая степень покрытия значительно больше, чем относительная доля поверхности, приходящаяся на кинки и ступени, что можно объяснить лишь адсорбцией частиц фосфонатов на фасетках.

Ещё одной особенностью процессов кристаллизации соединений щёлочноземельных металлов в присутствии фосфонатов является не-монотонный характер экспериментально наблюдаемой зависимости относительного сечения твёрдой фазы от концентрации ингибитора. Во многих случаях [37, 38] участок экспоненциального снижения количества осадка с ростом ингибитора сменяется участками резкого роста и последующего падения (рис. 1.2).

Удовлетворительного объяснения этого эффекта нет. Рудакова и др. [37] объясняют максимум количества осадка (участок В на рис. 1.2)

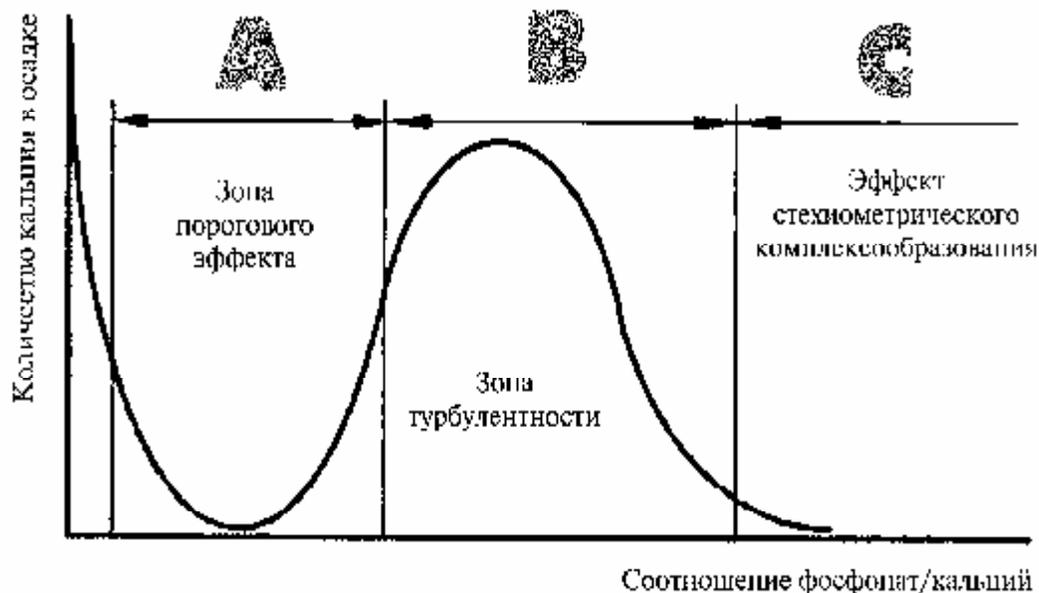


Рис. 1.2.

Зависимость количества осадка соединений кальция от соотношения фосфонат : кальций (по Рудаковой и др. [37])

влиянием некоторой турбулентности. Однако в высшей степени сомнительно, что гидродинамические эффекты могут существенно влиять на межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию осадка. Более физичной представляется точка зрения Кащавцева и др. [38], связывающих рост количества осадка с образованием трудно растворимых соединений ингибитора и катиона. Однако достаточно подробные исследования Кана и др. [30] показали, что образующиеся осадки не имеют постоянного состава и, скорее всего, представляют собой смесь различных химических соединений. Кроме того, нерастворимые в воде комплексные соединения кальция с органофосфонатами образуются лишь при достаточно высоких концентрациях ионов кальция (порядка нескольких десятков моль/м³). При меньших концентрациях ионов кальция образуется [30] хорошо растворимый монокальциевый комплекс (НТФК). Однако локальный максимум количества осадка наблюдается и в маломинерализованных средах с содержанием кальция не более 10 моль/м³. Кроме того, качественное объяснение, предложенное Кащавцевым, недостаточно для создания модели ингибирования роста кристаллов, обладающей предсказательной способностью. Таким образом, объяснение немонотонного характера зависимости относительного сечения твёрдой фазы от дозировки ингибитора требует дополнительных экспериментальных исследований и теоретического обоснования.

1.2. Теоретические модели роста кристаллов и ингибирующего влияния примесей

Известные теоретические модели роста кристаллов можно разделить на два типа сообразно используемому подходу — феноменологические и микроскопические.

Феноменологические модели роста кристаллов основаны на предположении минимизации свободной энергии, впервые разработанном Гиббсом [39] и Кюри [40]. В этом случае, как показал Вульф [41, 42], равновесная форма идеального кристалла определяется минимумом суммарной свободной энергии граней. Разработки Вульфа были развиты Борном и Штерном [43] и получили законченную форму в работах Ландау [44, 45]. В случае наличия на поверхности кристалла дефектов, к которым относятся, в том числе, адсорбированные на гранях частицы ингибитора, грани и ступени роста кристалла деформируются, приобретая криволинейную форму. Их форму в этом случае также можно определить, исходя из принципа минимума свободной энергии. Интересно отметить, что современными исследованиями [46] установлена фрактальная структура диаграмм поверхностной энергии и энергии межзёренных границ.

В то же время, применимость феноменологического подхода ограничена требованием малости кривизны поверхности кристалла: радиус кривизны r должен быть много больше периода кристаллической решётки a . Для получения с использованием феноменологического подхода количественного описания роста кристаллов необходимо использовать значительный объём экспериментальных данных. Это ограничивает предсказательную способность феноменологических моделей.

Микроскопические модели основаны на предложенном Косселем [47] и Странским [48] применении принципа минимума свободной энергии не к граням, а к единичным актам роста. Это даёт возможность использовать для анализа ростовых процессов структурные модели кристаллов. Микроскопический подход учитывает основные закономерности механизма роста кристаллов (повторимый ход, принцип энергетического поощрения последовательного роста, особенности начальных положений структурных единиц полярных и неполярных кристаллов). При определении равновесной формы кристалла учитывается его структурный тип. Вероятности образования двух- и трёхмерных зародышей в микроскопической теории определил Фольмер [34]. Средняя работа отрыва структурных единиц кристалла от плоских граней сеток определена в работе Странского и Каишева [49]. Статистико-физическое рассмотрение элементарных процессов зарождения и роста позволило создать теорию роста идеального совершенного кристалла.

Вместе с тем, выводы полученной теории на несколько порядков расходились с экспериментальными данными о скорости роста реальных кристаллов. Причина этого расхождения заключается в том, что теория Странского — Каишева, описывая рост совершенного идеального кристалла без учёта дефектов структуры, приводит к заниженному на несколько порядков значению плотности ростовых точек на поверхности кристалла. Роль естественной атомной шероховатости граней в молекулярно-кинетической теории роста кристалла впервые раскрыта Френкелем. Шероховатость ступеней роста определяется тепловым движением атомов и зависит от линейной энергии ступени

$$\alpha_l = \frac{w - kT}{a} \ln \frac{1 + \eta_l}{1 - \eta_l},$$

где $\eta_l = \exp(-w/kT)$, w — энергия одной связи структурной единицы кристалла со своим окружением. Линейная энергия ступени α_l убывает с ростом температуры [50] и обращается в нуль при значении температуры T_R , которому соответствует $\eta_l = \sqrt{2} - 1$, что приводит к соотношению $w/kT_R = 0,88$. При $T > T_R$ существование ступеней роста на поверхности кристалла невозможно; в этих условиях идёт преимущественно нормальный рост кристалла. Напротив, при $T < T_R$ на гранях кристалла присутствуют более или менее шероховатые ступени, и рост кристалла идёт по механизму движения ступеней.

Разумная оценка энергии связи w даётся выражением $w : \Delta H/Z_1$, где ΔH — энтальпия образования кристаллической решётки, Z_1 — первое координационное число. С учётом этого может быть дан простой критерий для определения степени атомной шероховатости граней кристалла: если $\Delta H/kT < 2$, поверхность кристалла является шероховатой; в случае же $\Delta H/kT > 2$ поверхность образована гладкими ступенями роста. Учитывая, что для рассматриваемых кристаллов значения ΔH имеют порядок десятков электронвольт [51], а характерные для работы технологического оборудования температуры имеют порядок сотен кельвинов ($kT : 0,01$ эВ), значение $\Delta H/kT : 1000$. В этом случае можно сделать вывод о ступенчатом строении граней кристаллов. В действительности, ступенчатый рост ионных кристаллов солей щёлочноземельных металлов из водных растворов экспериментально подтверждён в многочисленных работах, например, [52 — 54].

Франк показал [55], что важную роль в процессах роста кристаллов играют винтовые дислокации. Учёт дефектов структуры кристалла позволил Бартону, Кабрере и Франку создать теорию роста идеального

несовершенного кристалла [56], учитывающую влияние дислокаций и формирование на гранях кристалла спиральных ростовых структур.

Микроскопический подход позволяет оценивать кинетические параметры ростовых процессов, исходя из первых принципов. Получаемые при этом результаты в ряде случаев дают приемлемое согласование с экспериментальными данными. Однако наиболее общим подходом в настоящее время является создание микроскопических моделей ростовых процессов с последующим уточнением их параметров по критерию наилучшего согласия с результатами экспериментов.

Движущей силой процесса роста кристаллов из растворов является разность химических потенциалов вещества в растворе и в кристалле. Превышение актуального химического потенциала растворённого вещества μ над химическим потенциалом вещества в равновесном растворе μ_0 даётся следующим выражением [57]:

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = kT \ln(\sigma + 1), \quad (1.4)$$

где σ — относительное пересыщение раствора. В случае молекулярного кристалла, структурной единицей которого является одна молекула вещества, относительное пересыщение раствора может быть определено из уравнения

$$\sigma = (\mathbf{c} - \mathbf{c}_0)/\mathbf{c}_0, \quad (1.5)$$

где \mathbf{c} — актуальная концентрация растворённого вещества, \mathbf{c}_0 — равновесная концентрация растворённого вещества. При рассмотрении процесса роста ионных кристаллов необходимо учитывать, что разнополярные ионы, входящие в состав кристалла, могут находиться в растворе в различных концентрациях (электронейтральность раствора обеспечивается наличием ионов, не участвующих в кристаллизации).

В этом случае, по Рашковичу [58], пересыщение следует рассчитывать по формуле

$$\sigma = (\mathbf{c}_+ \mathbf{c}_- / \mathbf{P}_S)^{1/2} - 1, \quad (1.6)$$

где \mathbf{c}_+ — актуальная концентрация катионов, \mathbf{c}_- — актуальная концентрация анионов, $\mathbf{P}_S = \mathbf{c}_{+0} \mathbf{c}_{-0}$ — произведение растворимости, \mathbf{c}_{+0} — равновесная концентрация катионов, \mathbf{c}_{-0} — равновесная концентрация анионов. В случае $\mathbf{c}_+ = \mathbf{c}_- = \mathbf{c}$ выражение (1.6) тождественно выражению (1.5). Формула (1.6) справедлива лишь для весьма разбавленного раствора. В случае, когда концентрация одного или обоих ионов, входящих в состав кристалла, значительна, справедлива формула

$$\sigma = \mathbf{f}(\mathbf{c}_+ \mathbf{c}_- / \mathbf{P}_S)^{1/2} - 1, \quad (1.7)$$

где \mathbf{f} — коэффициент активности. Коэффициент активности иона с зарядом \mathbf{z} определяется из уравнения $\lg \mathbf{f} = \mathbf{K}_{DH} \mathbf{z}^2 \left[\mathbf{I}^{1/2} / (1 + \mathbf{I}^{1/2}) - 0,3\mathbf{I} \right]$. Здесь $\mathbf{K}_{DH} = 0,5115$ — константа Дебая—Хюккеля, $\mathbf{I} = 10^{-3} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{z}_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{c}_{\mathbf{k}}$ — ионная сила раствора, $\mathbf{z}_{\mathbf{k}}$ — заряд \mathbf{k} -го иона, $\mathbf{c}_{\mathbf{k}}$ — концентрация \mathbf{k} -го иона, моль/м³. При малой ионной силе раствора $\mathbf{I} = 1$ и малых концентрациях ионов $\mathbf{c}_+ = 1$, $\mathbf{c}_- = 1$ коэффициент активности весьма близок к единице [59].

Скорость продвижения ступеней роста на грани кристалла удовлетворяет выражению $\mathbf{v} \propto \exp(\Delta\mu/kT)$, откуда, вообще говоря,

$$\mathbf{v} \propto \mathbf{f}(\mathbf{c}_+ \mathbf{c}_- / \mathbf{P}_S)^{1/2}. \quad (1.8)$$

Однако в случае, когда элементарная ячейка кристаллической решётки содержит несколько структурных элементов кристалла, скорость

роста кристалла не удаётся однозначно связать с концентрацией ионов в растворе, если последняя изменяется в широких пределах, используя уравнения (1.6), (1.7). В этом случае [60] скорость продвижения ступеней роста удаётся выразить через концентрацию растворённого вещества с использованием модели, предложенной в работе Чернова [61]:

$$v \propto f c^n / c_0^n, \quad (1.9)$$

где n — число структурных элементов кристалла в элементарной ячейке кристаллической решётки.

Исследования влияния примесей на рост кристаллов из пересыщенных растворов проводились также достаточно давно. В большинстве случаев примеси замедляют (ингибируют) рост кристаллов [62].

Анализируя большой объём экспериментальных данных, Близняков [63] предложил следующее выражение для скорости роста кристалла в присутствии примеси

$$w(C) = w(0) - [w(0) - w_\infty] \eta, \quad (1.10)$$

где $w_\infty = \lim_{C \rightarrow \infty} w(C)$, η — относительная доля кинков, занятых адсорбированными частицами примеси. В предположении, что адсорбция удовлетворяет уравнению Ленгмюра $\bar{\lambda} = C/(A + C)$, где $A = \text{const}$, уравнение (1.10) принимает вид

$$w(C) = w(0) - [w(0) - w_\infty] C / (A + C) \quad (1.11)$$

и в координатах $[w(0) - w(C)]^{-1} - C^{-1}$ даёт линейную зависимость

$$\frac{1}{w(0) - w(C)} = \frac{1}{w(0) - w_\infty} + \frac{A}{[w(0) - w_\infty] C}. \quad (1.12)$$

Экспериментально показано [63], что уравнения (1.11), (1.12) справедливо для процессов кристаллизации хорошо растворимых солей типа $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KBr , KClO_4 в присутствии буры или органических соединений (фенола, понсо 3R), энергия адсорбции которых на указанных кристаллах составляет $0,15 - 0,2$ эВ.

Если, руководствуясь выводами, сделанными в работах Кана и др. [30] и Томсона и др. [32], принять допущение $\mathbf{w}_\infty = \mathbf{0}$, уравнение (1.9) принимает значительно более простую форму:

$$\mathbf{w}(\mathbf{C}) = (1 - \eta)\mathbf{w}(\mathbf{0}). \quad (1.13)$$

Если бы адсорбция примеси описывалась не законом Генри (1.1), а законом Ленгмюра $\eta = \mathbf{C}/(\mathbf{A} + \mathbf{C})$, где $\mathbf{A} = \text{const}$, уравнение (1.7) приняло бы вид

$$\mathbf{w}(\mathbf{C}) = \mathbf{w}(\mathbf{0}) / \left(1 + \mathbf{C}/\mathbf{A}\right). \quad (1.14)$$

Вид зависимости скорости роста кристалла от концентрации примеси, аналогичный выражению (1.14), был теоретически обоснован Черновым в его классической работе [57] именно в предположении, что адсорбция примеси удовлетворяет закону Ленгмюра.

Однако установлено, что фосфонаты, в актуальном для практики интервале их концентрации, адсорбируются на ионных кристаллах согласно закону Генри. Следовательно, их поверхностная концентрация как функция концентрации в растворе даётся линейным уравнением (1.1). Тогда для степени покрытия поверхности справедливо уравнение

$$\Theta = f\lambda = f\mathbf{K}\mathbf{C}. \quad (1.15)$$

В таком случае, если принять гипотезу об адсорбции частиц ингибитора в кинках, уравнение (1.13) приводит к линейной зависимости

$$\mathbf{w}(\Theta) = \left(1 - \Theta/f\beta\right)\mathbf{w}(\mathbf{0}), \quad (1.16)$$

где β — поверхностная концентрация кинков. Зависимость скорости роста кристалла от концентрации ингибитора также должна быть линейной:

$$w(C) = (1 - KC/\beta)w(0), \quad (1.17)$$

что противоречит литературным данным, рассмотренным в § 1.1. Таким образом, можно заключить, что предположение об адсорбции частиц ингибитора в кинках приводит к противоречию с экспериментальными данными.

Классическую модель ингибирующего действия частиц примеси, адсорбированных на террасах, разработали Кабрера и Вермилья [64]. В основе данной модели лежит предположение о прочной адсорбции частиц примеси, вследствие чего они считаются неподвижно закреплёнными на террасах. При встрече движущихся ступеней роста с неподвижными частицами последние играют роль стопоров. Вследствие этого ступени роста в точках встречи с частицами примеси останавливаются, а участок ступени между частицами ингибитора изгибается и принимает форму кривой с радиусом кривизны r (рис. 1.3). Движущей

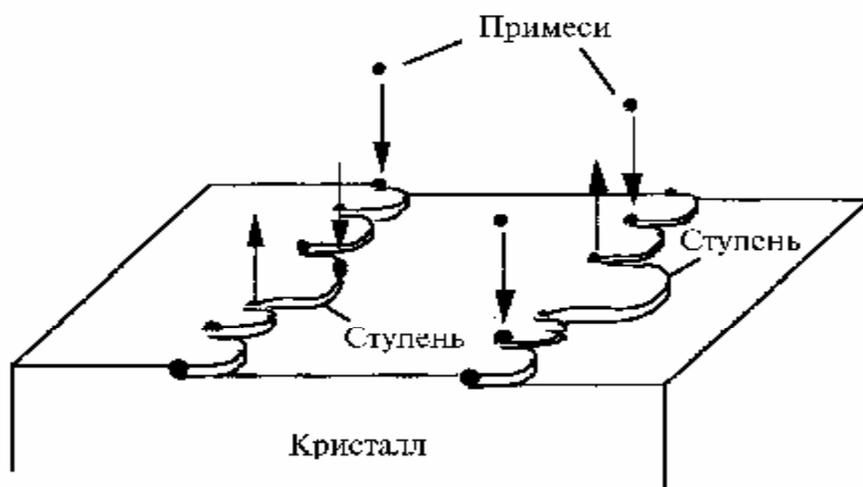


Рис. 1.3.

Модель влияния адсорбированных частиц примеси на кинетику кристаллизации (по представлениям Кабреры и Вермилья [64], Куботы [65]).

силой этого изгиба служит пересыщение раствора. Согласно модели, которую предложили Бартон, Кабрера и Франк [56], если относительное пересыщение раствора σ мало ($\sigma = 1$), то скорость продвижения искривлённой ступени роста $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ с радиусом кривизны \mathbf{r} даётся следующим уравнением:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \begin{cases} (1 - r_C/r)\mathbf{v}_\infty, & \mathbf{r} > r_C \\ 0, & \mathbf{r} \leq r_C \end{cases}, \quad (1.18)$$

где \mathbf{v}_∞ — скорость продвижения линейной ступени, r_C — критический радиус двумерного зародыша на рассматриваемой грани кристалла, равный

$$r_C = \gamma \mathbf{v}_m / kT\sigma, \quad (1.19)$$

где γ — поверхностная энергия границы кристалл—раствор; \mathbf{v}_m — объём формульной единицы кристалла; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура. Авторы работы [64] усредняли расстояния между частицами ингибитора, используя среднее геометрическое, и пришли к выражению для скорости роста кристалла

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_\infty (1 - 2r_C d^{1/2})^{1/2}, \quad (1.20)$$

где d — средняя плотность частиц ингибитора на террасе.

Большой объём экспериментальных данных подверг глубокому теоретическому анализу Кубота [65]. Разработанная Куботой теоретическая модель ингибирующего влияния примесей на рост различных (и в том числе ионных) кристаллов основана на предположении, что частицы ингибитора адсорбируются на ступени роста. В качестве аналога степени заполнения поверхности Кубота вводит в рассмотрение величину θ , которая по определению есть $\theta = L/l$, где L — средняя дистан-

ция между активными местами, доступными для встраивания структурной единицы кристалла, l — среднее расстояние между адсорбированными частицами ингибитора. Для усреднения расстояний между частицами ингибитора Кубота использовал среднее арифметическое. В результате он получил следующее выражение для скорости роста кристалла как функции θ :

$$\mathbf{v}(\theta) = (1 - \alpha\theta)\mathbf{v}(0), \quad (1.21)$$

где α — фактор влияния примеси. Этот фактор влияния примеси, как показали Кубота и Маллин [66], даётся выражением $\alpha = \gamma\mathbf{v}_m/kT\sigma L$.

Полагая, что $\theta : \Theta$ и $\mathbf{w} \propto \mathbf{v}$, можно представить уравнение (1.21) в следующей форме:

$$\mathbf{w}(\Theta) : (1 - \alpha\Theta)\mathbf{w}(0). \quad (1.22)$$

Если адсорбция ингибитора описывается законом Генри $\lambda = \mathbf{K}\mathbf{C}$, то зависимость скорости роста кристалла от концентрации ингибитора $\mathbf{w}(\mathbf{C})$ должна удовлетворять уравнению:

$$\mathbf{w}(\mathbf{C}) : (1 - \mathbf{K}'\mathbf{C})\mathbf{w}(0), \quad (1.23)$$

где $\mathbf{K}' = \mathbf{K}f\gamma\mathbf{v}_m/kT\sigma L$. Уравнения (1.22), (1.23) по форме подобны уравнениям (1.16), (1.17). Предсказываемая ими линейная зависимость скорости кристаллизации от степени заполнения поверхности и концентрации ингибитора противоречит экспериментально наблюдаемой зависимости (1.3).

Кроме того, выражения (1.10) и (1.16) приводят к выводу о плавном убывании скорости кристаллизации по мере повышения степени заполнения поверхности, что противоречит скачкообразному эффекту критической степени заполнения Θ_C , наблюдаемому в экспериментах с органофосфонатами. Кубота показал [65], что зависимости типа (1.16),

(1.17) справедливы для процессов кристаллизации некоторых веществ в присутствии «структурно схожих», «родственных» примесей. Например, она выполняется в случаях кристаллизации гидрофталата калия в присутствии примеси ионов хрома (III), хлорида натрия в присутствии примеси ионов свинца (II), сахарозы в присутствии примеси рафинозы. Данная зависимость также выполняется в случае кристаллизации органических гидрофобных веществ из органических же неполярных растворителей, например, для случая кристаллизации парафина из раствора в бензине в присутствии примеси диоктадециламина. Очевидно, что модель Куботы хорошо работает в случае достаточно высокого сродства примеси к основному веществу кристалла.

В случае кристаллизации соединений щёлочноземельных металлов в присутствии органофосфонатов условие «структурного сходства» кристалла и примеси не выполняется, так как органофосфонаты содержат углеводородные фрагменты, не имеющие аналогов в структуре ионных кристаллов солей щёлочноземельных металлов. Очевидно, что именно эта особенность некоторым образом приводит к зависимости (1.3), весьма отличной от соотношений (1.10), (1.17).

Некоторое объяснение скачкообразного характера зависимости (1.3) возможно, если использовать для моделирования движения ступеней роста через массив адсорбированных частиц ингибитора теорию протекания. Использование теории протекания для моделирования движения ступеней роста кристалла предложено Потапенко [67, 68]. В указанных работах также содержатся оценки величины порога протекания для движения ступеней роста через двумерный массив стопоров.

Анализируя рассмотренные выше работы, приходится констатировать, что различные авторы весьма произвольно подходят к усреднению расстояний между адсорбированными частицами ингибитора. При этом авторы цитированных работ абстрагируются от фактического ста-

статистического распределения частиц ингибитора на поверхности кристалла. Это не может не внести элемент несогласованности как между получаемыми теоретическими выводами различных авторов, так и между теоретическими выводами и экспериментальными данными.

Очевидно, учёт статистического распределения частиц ингибитора, адсорбированных на ростовых террасах кристалла, а также использование методов теории протекания являются необходимыми для получения достоверной теоретической модели, объясняющей ингибирующее влияние фосфонатов на рост ионных кристаллов солей щёлочно-земельных металлов в водных средах.

1.3. Технические решения по защите теплотехнического оборудования от обрастания ионными кристаллами

Технические решения по защите теплотехнического оборудования от обрастания ионными кристаллами (в виде накипи и шлама) можно подразделить на технологические режимы химической обработки теплоносителя ингибиторами роста кристаллов и технологическое оборудование для осуществления такой химической обработки.

Технологические режимы характеризуются, вообще говоря, следующими параметрами: температурой, давлением, продолжительностью технологического процесса, скоростью технологических потоков и концентрацией реагентов. В случае, когда речь идёт о водно-химических режимах эксплуатации теплотехнического оборудования, температура, давление, продолжительность пребывания теплоносителя в термодинамическом цикле и скорости потоков определяются, как правило, из требований наиболее эффективного решения основной технической проблемы.

Необходимо учитывать, что при использовании воды как теплоносителя её температура и давление могут изменяться в достаточно широких пределах в зависимости от реализуемого в конкретном случае термодинамического цикла.

В производственных и жилищно-коммунальных системах отопления температура воды-теплоносителя циклически меняется от максимального значения, достигаемого в пограничном слое на поверхности теплопередачи водогрейного котла или сетевого подогревателя, до минимального значения на выходе из аппаратуры потребителя тепловой энергии. Численно максимальное и минимальное значения температуры воды определяются температурным графиком системы отопления [69]. Расчётный температурный график, принимаемый по условию отопления при наименьшей температуре окружающей среды [70], может предусматривать температуру воды на выходе из котла 368...423 К. На практике, при температуре окружающей среды выше, чем наименьшая возможная температура, температура теплоносителя на выходе из котла меньше максимальной. Наивысшая температура теплоносителя, при которой должно обеспечиваться ингибирование роста кристаллов солей щёлочноземельных металлов, выше, чем температура воды на выходе из котла, на величину перегрева воды в пограничном слое на поверхности теплопередачи. Величина этого перегрева составляет 15...30 К для водотрубных котлов и сетевых подогревателей и 25...50 К для жаротрубных котлов. Минимальная температура воды в цикле систем отопления имеет место на выходе из приборов потребителей тепловой энергии и в весенний и осенний период может составлять всего около 313 К. Давление воды колеблется от максимального на входе в водогрейный котёл до минимального в обратном трубопроводе тепловой сети. Максимальное давление принимается из условия обеспечения запаса устойчивости против кавитации в пограничном слое поверхно-

стей нагрева и может достигать 1,5 МПа. Минимальное давление находится в пределах от атмосферного до 0,3 МПа.

Системы горячего водоснабжения характеризуются температурой воды у потребителя (на выходе из водоразборного крана) 328...333 К. Температура воды на выходе из котла (сетевого подогревателя) достигает 338...343 К, а с учётом перегрева воды в пограничном слое поверхностей нагрева максимальная температура воды может достигать 368...373 К. Давление в системах горячего водоснабжения определяется, в первую очередь, высотным расположением потребителей горячей воды и зависит от рельефа местности и этажности застройки. Максимальное давление воды имеет место на входе в котлы (сетевые подогреватели) и может колебаться в пределах 0,2...1,6 МПа.

В паровых котельных установках производственно-технологического и отопительного назначения температура воды изменяется в ещё более широких пределах: от 288...293 К на вводе в котельную до 375...377 К в деаэраторе атмосферного типа, затем 333...353 К в питательной насосной станции и, наконец, температура воды в барабане парового котла определяется из условий термодинамического равновесия с паром. Перегрев воды в барабане незначителен, перегрев же воды в пограничном слое на поверхности экранных труб может достигать 20...35 К для водотрубных и 30...55 К для жаротрубных котлов. Таким образом, например, в паровом котле ДКВр-10/13, работающем под избыточным (манометрическим) давлением в барабане 1,3 МПа, температура воды в пограничном слое на поверхности экранных труб может достигать 493 К. Ингибиторы роста кристаллов не переходят в пар, поэтому температурный режим ингибирования обрастания котла не зависит от наличия и режима работы пароперегревателей.

Системы охлаждения технологического оборудования характеризуются более низкими значениями температуры. Максимальное значе-

ние температуры, достигаемое в пограничном слое на охлаждаемой поверхности, составляет, как правило, не более 348 К. Минимальное значение температуры воды достигается в аппарате охлаждения. В контактных аппаратах воздушного охлаждения (градирнях, брызгальных бассейнах, прудах-охладителях) минимальная температура воды равна температуре окружающего воздуха, а за счёт интенсивного испарения может быть даже ниже её на 5...8 К. При низкой температуре окружающего воздуха не исключается кристаллизация части воды. В аппаратах воздушного охлаждения бесконтактного типа (регистрах, радиаторах) минимальная температура воды на 5...15 К выше температуры окружающего воздуха. Давление воды в системах охлаждения технологического оборудования зависит от их назначения и протяжённости трубопроводной сети и, как правило, составляет 0,1...1 МПа.

Изменение температуры и давления воды является неотъемлемой частью функционирования теплотехнического оборудования, поэтому технологический режим обработки воды ингибиторами роста кристаллов должен обеспечивать эффективное предотвращение роста кристаллов в широком интервале значений температуры и давления. Время пребывания воды-теплоносителя в термодинамическом цикле изменяется от нескольких часов (в паровых котельных установках) до тысяч часов (в системах отопления и охлаждения). В связи с этим технологический режим ингибиторной обработки воды должен исключать образование кристаллических осадков при длительном температурном воздействии.

Можно сделать вывод, что выбор технологического режима ингибиторной обработки воды для защиты теплотехнического оборудования от обрастания кристаллическими осадками солей щёлочноземельных металлов является сложной задачей, так как для регулирования ингибиторной обработки имеется лишь один вариативный технологический

параметр — концентрация ингибитора, в то время как остальные технологические параметры изменяются в широких пределах.

Центральным вопросом разработки технологических процессов защиты теплотехнического оборудования от обрастания ионными кристаллами является определение концентрационного режима ингибиторной обработки воды. Следует подчеркнуть, что концентрационный режим ингибиторной обработки воды должен содержать не только указание на оптимальную концентрацию ингибитора C_0 , но и требования к точности дозирования ингибитора, то есть предельно допустимые пределы отклонения концентрации от оптимального значения C_{0-} и C_{0+} , в которых не нарушается режим эффективной защиты теплотехнического оборудования.

На начальном этапе внедрения ингибиторов роста ионных кристаллов оптимальную концентрацию ингибитора для каждой теплотехнической системы подбирали экспериментально. Как было показано выше, технологические параметры функционирования теплотехнического оборудования могут колебаться в весьма широких пределах. Помимо этого, кинетика роста кристаллов, а значит и эффективность ингибитора зависит от состава водной среды, который может также колебаться в широких пределах. Из-за этого экспериментальное определение оптимальной концентрации ингибитора является трудоёмким процессом.

По мере расширения применения ингибиторов кристаллизации для защиты теплотехнического оборудования были предприняты попытки систематизировать накопленный опыт в виде таблиц рекомендуемых концентраций [9, 71]. Эти попытки оказались безуспешными, так как в таблицах невозможно учесть все факторы, от которых зависит ингибирующее действие фосфонатов. Так, в рекомендациях Сантех-

НИИпроекта [71] приводится таблица, в которой требуемая концентрация фосфоната представлена как однозначная функция двух переменных — индекса насыщения воды карбонатом кальция и щёлочности воды. При этом для обработки воды с различным ионным составом авторы рекомендуют применять различные ингибиторы, однако их молярную концентрацию предлагается определять по той же самой таблице. Остаётся невыясненным, каким образом разработчики рекомендаций [71] предлагают учитывать различия в константах адсорбции различных фосфонатов, а также температурную зависимость адсорбционного равновесия. Отмеченные упущения обесценивают указанные рекомендации, а в ряде случаев делают следование им непосредственно опасным для сохранности технологического оборудования. Таблицы рекомендуемых концентраций, приведённые в работе [9], несколько более обстоятельны и учитывают упомянутые факторы за счёт того, что для каждого значения карбонатного индекса воды (от которого зависит относительное пересыщение) приводится интервал, содержащий значение оптимальной концентрации. Однако такой подход, в сущности, показывает бесполезность самих таблиц, так как для отыскания оптимального значения концентрации ингибитора в табличном интервале необходимо проводить экспериментальное исследование.

Таким образом, необходимо признать, что в настоящее время нет способа определить оптимальную концентрацию ингибитора, не прибегая к экспериментальному исследованию термодинамики и кинетики кристаллизации солей щёлочноземельных металлов в водной среде с актуальным составом в условиях, идентичных условиям эксплуатации теплотехнической системы.

Кавано [72] отмечает расхождения между значениями необходимой дозировки ингибитора, экспериментально определяемыми различными методами. Так, например, в работах [30, 32] приводится инфор-

мация о том, что для ингибирования кристаллизации углекислого кальция из воды с жёсткостью 15 экв/м^3 достаточна концентрация НТФ кислоты $(1,0...1,5) \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$. В этих работах образование кристаллической фазы регистрировалось турбидиметрическим методом (по уменьшению светопропускания раствора из-за поглощения и рассеяния света частицами твёрдой фазы). В работе же Дрикера и др. [28] показано, что для ингибирования кристаллизации углекислого кальция из воды с жёсткостью около 13 экв/м^3 необходима дозировка ингибитора ИОМС-1 (основным компонентом которого является НТФ кислота) $(3,0...5,0) \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$. Ещё большие значения оптимальной концентрации НТФ кислоты $(5,0...10,0) \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ приводятся в работе Когнетти и др. [73]. Авторы работ [28] и [73] обнаруживали образование твёрдой фазы, сравнивая значения начальной и остаточной концентрации углекислого кальция, которые определяли количественным химическим анализом тщательно отфильтрованного раствора. Удовлетворительное объяснение этих расхождений отсутствует.

Таким образом, актуальна проблема обобщения получаемых экспериментальных данных на основе содержательной модели ингибирования роста ионных кристаллов. Это даёт возможность в каждом конкретном случае сократить объём экспериментальных исследований и повысить достоверность вырабатываемых рекомендаций по технологическому режиму защиты теплотехнического оборудования от обрастания ионными кристаллами.

Разработанный оптимальный концентрационный режим ингибиторной обработки воды технически обеспечивается за счёт дозирования ингибитора в воду-теплоноситель теплотехнической системы. Режим дозирования должен обеспечивать поддержание концентрации ингибитора во всём объёме теплоносителя в пределах от C_{0-} до C_{0+} .

Тривиальным решением является пропорциональное дозирование ингибитора. При использовании данного метода ингибитор вводят в подпиточную воду теплотехнической системы в количестве, пропорциональном расходу воды на подпитку. В результате постоянная концентрация ингибитора $C \approx C_0$ поддерживается уже в момент его смешения с подпиточной водой. Такой режим дозирования рассмотрен в рекомендациях СантехНИИпроекта [71], где приводятся разнообразные технологические схемы дозирования и конструкции устройств (дозаторов), обеспечивающих пропорциональное дозирование.

Общие рекомендации по режиму пропорционального дозирования ингибиторов приводятся также в методических указаниях [74, 75]. Типовая схема пропорционального дозирования ингибитора показана на рис. 1.4. Режим пропорционального дозирования обеспечивает поддержание заданной концентрации ингибитора при исправной и точной работе расходомера и дозирующего насоса. Для выполнения этих условий необходимо регулярное техническое обслуживание установки дозирования ингибитора с участием квалифицированного инженера-наладчика.

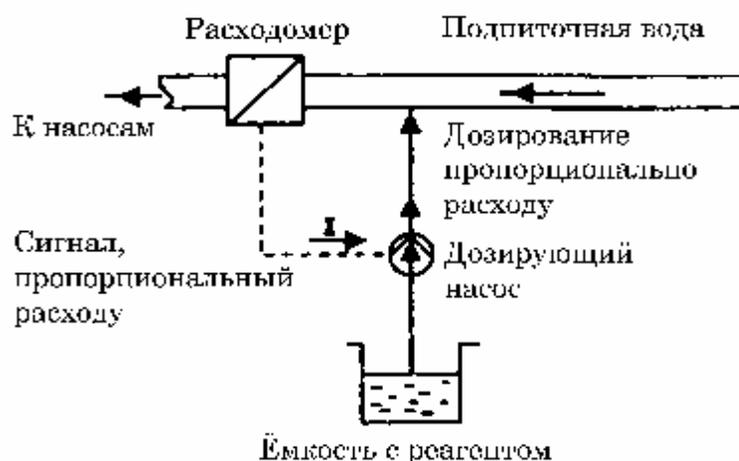


Рис. 1.4.

Типовая схема пропорционального дозирования ингибитора (согласно методическим указаниям [74, 75]).

На практике использование режима пропорционального дозирования не всегда позволяет обеспечить необходимую точность поддержания концентрации ингибитора. С целью упрощения технологического режима ингибиторной обработки воды и повышения надёжности защиты оборудования предложены различные подходы к импульсному дозированию ингибиторов.

Например, Гарифуллиным и др. предложен способ защиты трубопроводов от коррозии [76], который состоит в том, что по трубопроводу периодически прокачивают минерализованную воду с плотностью 1160...1180 кг/м³, содержащую 2,0...2,5 кг/м³ водорастворимого ингибитора коррозии. Объём прокачиваемой воды составляет не менее двух объёмов застойных трубопровода. Близким по своей сущности является способ дозирования реагентов, предложенный Гилязовым и др. [77]. Способ заключается в прерывистом дозировании реагентов в перекачиваемую среду путём чередования дозирования и остановки ввода. При этом время дозирования T_D и время остановки T_S связаны зависимостью $T_S = T_D \cdot K$, где $K = 0,5K1,5$.

Описанные технологические режимы дозирования ингибиторов основаны на использовании неоднородности поля скоростей водной среды для перемешивания и выравнивания концентрации ингибитора по мере движения водной среды по системе. Вместе с тем, выбор параметров технологического режима представляется весьма вольным. В частности, авторы способа [76] оставляют без рассмотрения вопрос об оптимальной периодичности подачи ингибитора; авторы же способа [77] не указывают, как зависит равномерность концентрационных полей от абсолютных величин T_D и T_S , а также, есть ограничения на эти величины в связи с водным объёмом системы. Из изложенного следует сделать вывод о необходимости углублённого изучения вопроса о влия-

нии возможных колебаний дозирования ингибитора на равномерность концентрационного поля в объёме теплотехнической системы. Только такой анализ позволит связать предельно допустимые отклонения концентрации ингибитора с параметрами технологического режима дозирования.

Технические решения по технологическому оборудованию (дозирующим устройствам) для обработки воды ингибиторами роста кристаллов солей щёлочноземельных металлов можно подразделить на две основные группы. В первую группу входят устройства, в которых для подачи ингибитора используется насос, работающий за счёт энергии внешнего источника (рис. 1.4). Такие устройства описаны в ряде источников, например, [71 — 73, 78].

Общий подход к осуществлению таких устройств можно проиллюстрировать заявкой на изобретение Логинова [78]. Дозатор с дистанционным управлением содержит дозирующий насос, датчик, асинхронный двигатель, вычислительный блок, вариатор скорости вращения асинхронного двигателя и блок отображения. Принцип работы базируется на регулировке частоты вращения асинхронного привода дозирующего насоса при помощи электронного вариатора частоты питающего напряжения. Как уже было отмечено выше, схема устройства оказывается довольно сложной и громоздкой, а для его эксплуатации необходимо привлечение квалифицированного инженера.

Вторая группа конструкций дозирующих устройств является энергонезависимой. Это даёт существенное эксплуатационное преимущество, заключающееся как в отсутствии потребления энергии, так и в значительном упрощении и повышении надёжности. Конструкции энергонезависимых дозирующих устройств также описаны в рекомендациях [71], однако они не обеспечивают необходимой точности и постоянства дозирования ингибитора. Общий принцип известных конструкций

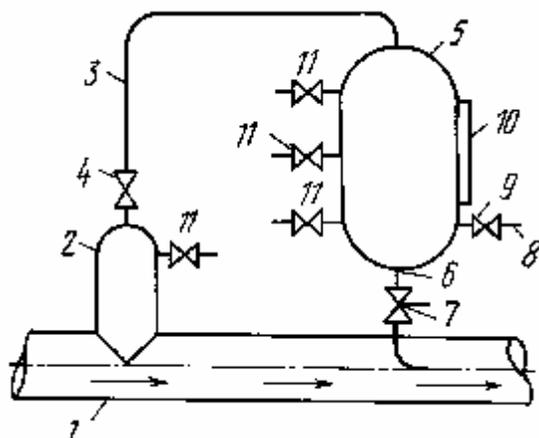


Рис. 1.5.

Устройство для дозированной подачи реагента в нефтепровод (по патенту Хазиева и др. [79]).

1 — нефтепровод; 2 — газосборник; 3 — газопровод; 4 — клапан; 5 — контейнер с реагентом; 6 — трубка; 7 — регулирующий клапан; 8 — выпуск; 9 — клапан; 10 — уровнемер; 11 — вентиль.

ярко представлен конструкцией устройства для дозированной подачи реагента в нефтепровод [79], показанной на рис. 1.5.

Это устройство включает контейнер с реагентом, верхняя часть которого сообщена с газосборником на нефтепроводе посредством газопровода, нижняя же часть контейнера связана с нефтепроводом посредством трубки, снабжённой регулирующим клапаном. Дозированная подача реагента в нефтепровод осуществляется за счёт давления высоты столба реагента в контейнере.

Известные конструкции энергонезависимых дозирующих устройств обладают существенным недостатком — низкой точностью дозирования ингибитора и его неравномерной подачей. Пропорция дозирования ингибитора может изменяться в процессе дозирования из-за изменения высоты столба реагента в резервуаре. Период этих колебаний соответствует периоду заправки резервуара ингибитором.

По этим причинам необходимо разработать конструкции энергонезависимых дозирующих устройств, обеспечивающих повышенную точность дозирования ингибитора. Эти устройства не должны создавать колебаний дозирования ингибитора, превосходящих предельно допус-

тимые отклонения дозирования, обеспечивающие поддержание необходимого концентрационного режима ингибиторной обработки воды.

Выводы по главе 1

1. Многочисленные экспериментальные данные по ингибированию роста ионных кристаллов ингибиторами фосфонатами свидетельствуют о нелинейной зависимости скорости роста кристалла от концентрации фосфоната. При этом зависимость равновесного сечения твёрдой фазы от концентрации фосфоната является немонотонной. Существующие теоретические модели предсказывают монотонное линейное убывание скорости роста кристалла увеличением концентрации ингибитора. Необходимо углубить теоретические представления о механизме действия адсорбционных ингибиторов кристаллизации в широком интервале значений относительного пересыщения раствора и объяснить нелинейную зависимость скорости роста кристалла w от степени покрытия поверхности Θ и концентрации ингибитора в растворе C .
2. В настоящее время единственным способом определения оптимальной концентрации ингибитора является экспериментальное моделирование. Различные методы определения оптимальной концентрации дают противоречивые результаты. Необходимо изучить фазовые равновесия в многокомпонентной системе «вода — соль щёлочноземельного металла — ингибитор» и разработать математическую модель фазообразования, которая позволила бы обобщить экспериментальные данные.
3. Известен ряд технических решений по технологическим режимам и технологическому оборудованию для дозирования ингибиторов. Однако требования к точности дозирования и, соответственно, к

конструктивному решению дозирующих устройств устанавливаются без соотнесения с эффектами влияния колебаний дозирования ингибиторов на концентрационные режимы ингибиторной обработки воды. Необходимо провести расчётное обоснование требований к стабильности дозирования ингибиторов и разработать конструкции энергонезависимых дозирующих устройств, удовлетворяющих этим требованиям.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИНГИБИРОВАНИЯ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

2.1. Феноменологическая модель ингибирования роста кристаллов

Рассмотрим грань растущего кристалла, на террасах которой адсорбированы частицы ингибитора (рис. 2.1). Для ясности дальнейших выкладок положим, что площадка, которую занимает адсорбированная частица ингибитора, имеет форму круга с радиусом ρ и площадью $f = \pi\rho^2$. (Предлагаемая модель может быть обобщена применительно к частицам примеси произвольной выпуклой формы). Ступень роста, движущаяся между смежными адсорбированными частицами ингибитора, расположенными на расстоянии l друг от друга, принимают криволинейную форму с радиусом кривизны $r = l/2$. Скорость продвиже-

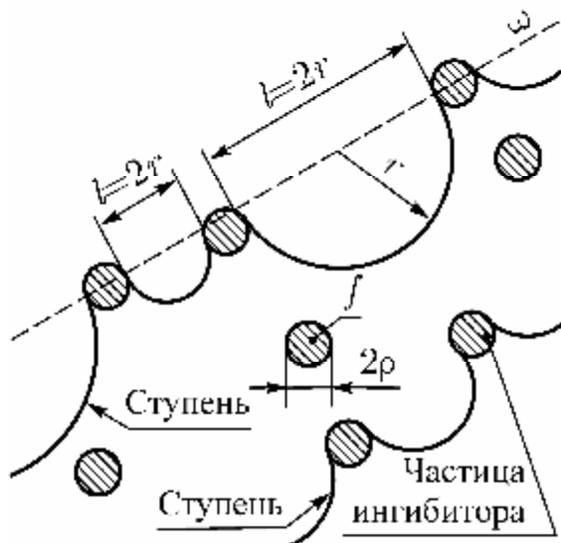


Рис. 2.1.

Модель адсорбции частиц ингибитора на террасах. Частицы ингибитора, адсорбированные на террасе на случайном расстоянии l друг от друга, задерживают движение ступеней роста. Ступени роста искривляются с радиусом кривизны $r = l/2$.

ния прямолинейной ступени роста описывается [42] выражением $\mathbf{v}_\infty = \mathbf{b}\sigma$, где \mathbf{b} — коэффициент скорости роста рассматриваемой грани, σ — относительное пересыщение. Скорость продвижения искривлённой ступени роста $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ с радиусом кривизны \mathbf{r} удовлетворяет выражению (1.12). Не ограничиваясь случаем весьма малого относительного пересыщения раствора ($\sigma = 1$), будем для определения критического радиуса двумерного зародыша \mathbf{r}_C использовать уравнение

$$\mathbf{r}_C = \gamma \mathbf{v}_m / kT \ln(\sigma + 1). \quad (2.1)$$

В случае $\sigma = 1$ значение \mathbf{r}_C , определённое уравнением (2.1), приближается к значению выражения (1.13). Вместе с тем, при значительной величине σ критический радиус двумерного зародыша \mathbf{r}_C уменьшается, и, при достаточно большом σ , становится соизмеримым с параметром кристаллической решётки \mathbf{a} . В этом случае используемый феноменологический подход, в рамках которого ступень рассматривается как плавная кривая, становится неприменимым. Предложенная модель применима только при $\mathbf{r} \gg \mathbf{a}$, что имеет место при условии

$$\sigma = \exp(\gamma \mathbf{v}_m / \mathbf{a} kT) - 1. \quad (2.2)$$

Тогда применима предложенная модель, в которой пренебрегаем атомной структурой кристаллической грани и ступени роста. Ниже будет показано, что с уменьшением σ величина Θ_C также уменьшается. Следовательно, из (2.2) вытекает условие $\Theta = 1$.

Будем считать, что частицы ингибитора адсорбируются на террасах в произвольных местах. При $\Theta = 1$ взаимодействием частиц ингибитора друг с другом можно пренебречь. Тогда статистическое распределение этих частиц является пуассоновским. Это означает, что вероятность обнаружить на наугад выбранном участке поверхности с площадью,

равной единице, ровно \mathbf{z} адсорбированных частиц ингибитора равна $\mathbf{p}(\mathbf{z}) = \lambda^{\mathbf{z}} \exp(-\lambda)/\mathbf{z}!$. Распределение Пуассона имеет единственный параметр λ . Математическое ожидание $\mathbf{E}(\mathbf{z})$ и дисперсия $\mathbf{D}(\mathbf{z})$ числа частиц \mathbf{z} , адсорбированных на наугад выбранном участке поверхности с площадью, равной единице, численно равны λ . Следовательно, параметр распределения Пуассона λ есть не что иное, как поверхностная концентрация примеси (ион/м²), описываемая уравнением Генри (1.1).

Проведём на поверхности произвольную прямую ω , близкую к положению ступени роста. Отметим, что, исходя из принципа Кавальери [80, 81], средняя относительная доля участков прямой ω , покрытых частицами ингибитора, равна степени покрытия поверхности Θ . Пользуясь этим, мы приравняем среднюю относительную долю участков прямой ω , покрытых адсорбированными частицами ингибитора, с величиной θ , введённой в модели Куботы [50].

Так как адсорбированные частицы ингибитора распределены по поверхности кристалла случайным образом, то расстояние между частицами $\mathbf{l} = 2\mathbf{r}$, измеренное вдоль прямой ω , есть случайная величина. Соответственно, случайной величиной является и радиус кривизны искривлённой ступени роста \mathbf{r} . Какова плотность вероятности $\mathbf{p}(\mathbf{l})$ случайной величины \mathbf{l} ?

Сформулируем поставленную проблему в геометрических терминах. Каждой адсорбированной частице ингибитора поставим в соответствие множество Ω_i точек плоскости, покрытых этой частицей. Тогда на плоскости имеем случайное замкнутое множество $\bar{\Omega} = \mathbf{U}_i \Omega_i$. Множество точек случайной прямой ω может быть разбито на связные непересекающиеся интервалы ν_i и δ_i : $\omega = \mathbf{U}_i \nu_i \cup \mathbf{U}_i \delta_i$, где $\delta_i = \omega \cap \Omega_i$ —

покрытые интервалы, ν_i — непокрытые интервалы. Каково распределение длины l непокрытого интервала? Если распределение адсорбированных частиц ингибитора является распределением Пуассона, то справедливы следующие условия:

- (а) интервалы δ_i для различных i независимы;
- (б) интервалы ν_i для различных i независимы;
- (с) последовательности ν_i и δ_i независимы.

Амбарцумян [82, 83] доказал, что при условиях (а) — (с) длина интервала l удовлетворяет экспоненциальному закону распределения

$$p(l) = \Lambda \exp(-l\Lambda), \quad (2.3)$$

где $\Lambda > 0$. Для определения значения Λ условия (а) — (с) недостаточны. Однако если добавить дополнительное условие

- (d) множество Ω_i — выпуклое,

то, согласно [84], параметр Λ определяется выражением

$$\Lambda = \lambda(\mu_1/\mu_2) \langle \mathbf{W}_1(\Omega_i) \rangle, \quad (2.4)$$

где μ_k — k -мерная мера k -мерного единичного шара ($\mu_1 = 2$, $\mu_2 = \pi$), $\langle \mathbf{W}_1(\Omega_i) \rangle$ — среднее значение функционала Минковского первого порядка множества Ω_i . Функционал Минковского первого порядка на плоскости по определению есть

$$\mathbf{W}_1(\Omega_i) = \left(\mu_2/\mu_1 \right) \int_{\{\bar{\omega}\}} \mu \text{pr}_{\bar{\omega}}(\Omega_i) \mathbf{U} d\bar{\omega}, \quad (2.5)$$

где $\{\bar{\omega}\}$ — множество прямых $\bar{\omega}$, проходящих через начало координат, $\mu \text{pr}_{\bar{\omega}}(\Omega_i)$ — одномерная мера проекции множества Ω_i на прямую $\bar{\omega}$, \mathbf{U}

— равномерное распределение на $\{\bar{\omega}\}$. Нетрудно убедиться, что для выпуклого множества Ω_i выражение (2.5) даёт $\mathbf{W}_1(\Omega_i) = \mathbf{P}_i/2$, где \mathbf{P}_i — периметр множества Ω_i . В простейшем случае, если все частицы одинаковы и для всех \mathbf{i} множество Ω_i есть круг с радиусом ρ , площадью $\mathbf{f} = \pi\rho^2$ и периметром $\mathbf{P} = 2\pi\rho$, то

$$\langle \mathbf{W}_1(\Omega_i) \rangle = \pi\rho = (\pi\mathbf{f})^{1/2}. \quad (2.6)$$

Подставляя выражение (2.6) в (2.4), получим для параметра Λ экспоненциального распределения (2.3) следующее выражение

$$\Lambda = 2\lambda\rho = 2\lambda(\mathbf{f}/\pi)^{1/2}. \quad (2.7)$$

Рассмотрим теперь проблему определения зависимости $\mathbf{w}(\Theta)$ в интервале $\mathbf{0} < \Theta < \Theta_{\mathbf{C}}$ [соответственно, $\mathbf{w}(\mathbf{C})$ в интервале $\mathbf{0} < \mathbf{C} < \mathbf{C}_{\mathbf{C}}$]. В присутствии адсорбированных частиц ингибитора степень роста дробится на криволинейные куски. Длина куска ступени, стягиваемого хордой длины \mathbf{l} , есть $\chi\mathbf{l}$, где χ — коэффициент пропорциональности. Скорость продвижения каждого куска ступени даётся выражением (1.12). Среднюю скорость движения ступени роста $\langle \mathbf{v} \rangle$ нетрудно вычислить, усредняя скорость движения отдельных кусков по вероятностному распределению (2.3) с весом, пропорциональным длине кусков $\chi\mathbf{l}$:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{N}\mathbf{v}_{\infty}\chi \int_{2r_{\mathbf{C}}}^{\infty} \left(1 - 2r_{\mathbf{C}}/l\right) l \Lambda \exp(-l\Lambda) dl, \quad (2.8)$$

где \mathbf{N} — нормировочный коэффициент. Интегрируя (2.8), получим:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{N}\mathbf{v}_{\infty}\chi \exp(-2r_{\mathbf{C}}\Lambda)/\Lambda,$$

или, с учётом (2.7)

$$\langle \mathbf{v} \rangle = N \mathbf{v}_\infty \chi \exp \left[-4 \mathbf{r}_C \lambda \left(\mathbf{f}/\pi \right)^{1/2} \right] / 2 \lambda \left(\mathbf{f}/\pi \right)^{1/2}. \quad (2.9)$$

При $\lambda = 0$, то есть в отсутствие ингибитора, $\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{v}_\infty$. Следовательно, $N = 2 \lambda \left(\mathbf{f}/\pi \right)^{1/2} / \chi$, и тогда

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{v}_\infty \exp \left[-4 \mathbf{r}_C \lambda \left(\mathbf{f}/\pi \right)^{1/2} \right]. \quad (2.10)$$

Подставляя в (2.10) значение \mathbf{r}_C из уравнения (2.1) и $\lambda = \Theta/\mathbf{f}$, получим для $\mathbf{w}(\Theta) \propto \langle \mathbf{v} \rangle$ следующее выражение:

$$\mathbf{w}(\Theta) = \mathbf{w}(0) \exp \left[-4 \Theta \gamma \mathbf{v}_m / kT \left(\pi \mathbf{f} \right)^{1/2} \ln(\sigma + 1) \right]. \quad (2.11)$$

Соответственно,

$$\mathbf{w}(\mathbf{C}) = \mathbf{w}(0) \exp \left[-4 \mathbf{K} \mathbf{C} \mathbf{f}^{1/2} \gamma \mathbf{v}_m / kT \pi^{1/2} \ln(\sigma + 1) \right]. \quad (2.12)$$

Если ввести обозначения $\Xi_I = 4 \gamma \mathbf{v}_m / kT \left(\pi \mathbf{f} \right)^{1/2} \ln(\sigma + 1)$, $\mathbf{K}_I = 4 \mathbf{K} \mathbf{f}^{1/2} \gamma \mathbf{v}_m / kT \pi^{1/2} \ln(\sigma + 1)$, то выражение (2.12) примет вид $\mathbf{w}(\mathbf{C}) = \mathbf{w}(0) \exp(-\mathbf{K}_I \mathbf{C})$, аналогичный выражению (1.2).

Рассмотрим теперь движение ступени роста между смежными адсорбированными частицами ингибитора, расстояние между которыми есть l . При этом ступень искривляется, и минимальное значение радиуса кривизны ступени есть $\mathbf{r} = l/2$. Химический потенциал вещества в равновесии с искривлённой ступенью превышает химический потенциал вещества в насыщенном растворе на величину $\Delta\mu = \gamma \mathbf{v}_m / \mathbf{r}$. Следовательно, застройка ступенью роста площадки между адсорбированными частицами ингибитора требует преодоления движущейся ступе-

нию потенциального барьера высотой $\mathbf{E} = 2\gamma\mathbf{v}_m/l$. Другими словами, каждая \mathbf{i} -я пара частиц ингибитора, расположенных на расстоянии l_i друг от друга, создаёт на поверхности кристалла потенциальный барьер высотой $\mathbf{E}_i = \langle \Delta\mu_i \rangle = \langle 2\gamma\mathbf{v}_m/l_i \rangle$, где усреднение берётся по всем возможным направлениям движения ступени. Суммарная высота потенциального барьера в каждой точке поверхности кристалла есть

$$\mathbf{E} = \sum_i \mathbf{E}_i, \quad (2.13)$$

где суммирование ведётся по всем парам адсорбированных частиц ингибитора. Изложенная модель потенциального рельефа иллюстрируется рис. 2.2. На рис. 2.2, а представлена одна из реализаций пуассоновского распределения адсорбированных частиц ингибитора, полученная компьютерным моделированием. Соответствующий потенциальный рельеф, рассчитанный по формуле (2.13), представлен на рис. 2.2, б. Светлые участки соответствуют высоким значениям \mathbf{E} («пикам» потенциального рельефа), 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 $\mathbf{E} < \mathbf{E}_S$.

В каком случае возможно непрерывное движение ступеней по поверхности кристалла? Ответ на этот вопрос даётся классической теорией континуального протекания в случайном потенциальном рельефе [85, 86]. В данной теории доказано, что зависимость проводимости Σ случайного потенциального рельефа от относительной доли \mathbf{x} площади

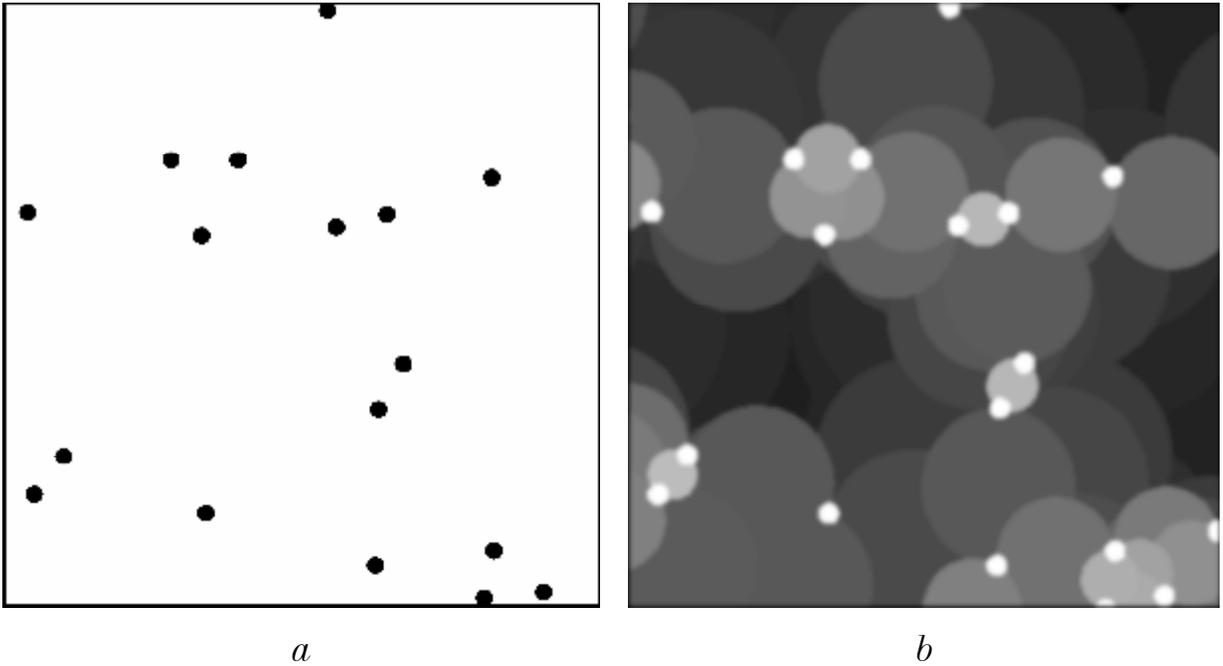


Рис. 2.2.

Формирование потенциального рельефа в результате адсорбции частиц ингибитора на террасе.

(а) Одна из реализаций пуассоновского распределения адсорбированных частиц ингибитора на террасе, полученная компьютерным моделированием.

(б) Потенциальный рельеф (в горизонталях), рассчитанный по формуле (2.13) для распределения адсорбированных частиц ингибитора, показанному на рис. (а). Светлые участки отвечают высоким, а тёмные — низким значениям \mathbf{E} .

поверхности, пронизываемой при данных условиях для движущихся ступеней роста, даётся формулой

$$\Sigma(\mathbf{x}) = \begin{cases} \Sigma(\mathbf{1})|\mathbf{x} - \mathbf{x}_C|^t, & \mathbf{x} \geq \mathbf{x}_C, \\ 0, & \mathbf{x} < \mathbf{x}_C \end{cases}, \quad (2.14)$$

где $\Sigma(\mathbf{1})$ — проводимость полностью пронизываемой поверхности (при $\mathbf{x} = \mathbf{1}$), \mathbf{x}_C — критическое значение \mathbf{x} , t — критический индекс проводимости. Зависимость (2.14) имеет место при $|\mathbf{x} - \mathbf{x}_C| = 1$. Для задачи континуального протекания в двумерном случайном потенциальном

рельефе $\mathbf{x}_C = 1/2$. Критический индекс проводимости зависит лишь от размерности задачи; согласно [87], для двумерной задачи $t = 4/3$. При $\mathbf{x} > \mathbf{x}_C$ проводимость имеет порядок $\Sigma(1)$. Соответственно, при $\mathbf{x} > \mathbf{x}_C$ скорость роста кристалла будет близка к значениям выражений (2.11), (2.12). При $\mathbf{x} < \mathbf{x}_C$ скорость роста кристалла равна нулю.

Значения параметров системы, при которых $\mathbf{x} = \mathbf{x}_C = 1/2$, будем называть критическими: критическая степень покрытия поверхности Θ_C и критическая концентрация ингибитора C_C . Найдём эти критические параметры при заданном относительном пересыщении раствора σ . Искривлённая ступень может пройти между двумя смежными адсорбированными частицами ингибитора, если расстояние между ними $l > 2r_C$. С учётом распределения (2.3), вероятность такого события $p_x = \int_{2r_C}^{\infty} p(l) dl$. Площадка, заматаемая куском ступени роста с хордой длины l , есть φl^2 , где φ — коэффициент пропорциональности. Относительная доля \mathbf{x} площади поверхности, пронизаемой при данных условиях для движущихся ступеней роста, определяется интегрированием вероятностного распределения (2.3) с весом φl^2 :

$$\mathbf{x} = N' \varphi \int_{2r_C}^{\infty} l^2 \Lambda \exp(-l\Lambda) dl, \quad (2.15)$$

где N' — нормировочный коэффициент. Интегрируя (2.15), получим:

$$\mathbf{x} = \frac{2N' \varphi}{\Lambda^2} (1 + 2r_C \Lambda + 2r_C^2 \Lambda^2) \exp(-2r_C \Lambda),$$

или, с учётом (2.7),

$$\mathbf{x} = \frac{N' \pi \varphi}{2\lambda^2 \mathbf{f}} \left[1 + 4r_C \lambda \left(\mathbf{f}/\pi \right)^{1/2} + 8r_C^2 \lambda^2 \mathbf{f}/\pi \right] \exp \left[-4r_C \lambda \left(\mathbf{f}/\pi \right)^{1/2} \right]. \quad (2.16)$$

В отсутствие частиц ингибитора $\lambda = 0$ и $\mathbf{x} = 1$. Следовательно, $N' = 2\lambda^2 \mathbf{f} / \pi \varphi$. Для отыскания критических параметров выражение (2.16) необходимо положить $\mathbf{x}_C = 1/2$:

$$\left[1 + 4\mathbf{r}_C \lambda_C \left(\mathbf{f} / \pi \right)^{1/2} + 8\mathbf{r}_C^2 \lambda_C^2 \mathbf{f} / \pi \right] \exp \left[-4\mathbf{r}_C \lambda_C \left(\mathbf{f} / \pi \right)^{1/2} \right] = \frac{1}{2}, \quad (2.17)$$

где λ_C — критическая поверхностная концентрация ингибитора. Численное решение уравнения (2.17) даёт

$$\mathbf{r}_C \lambda_C \left(\mathbf{f} / \pi \right)^{1/2} = 0.668. \quad (2.18)$$

Подставляя в решение (2.18) значение \mathbf{r}_C из выражения (2.1), а также очевидные соотношения $\Theta = \lambda \mathbf{f}$ и $\lambda = \mathbf{K} \mathbf{C}$, получим:

$$\Theta_C = 0.668 kT (\pi \mathbf{f})^{1/2} \ln(\sigma + 1) / \gamma \mathbf{v}_m; \quad (2.19)$$

$$\mathbf{C}_C = 0.668 kT \pi^{1/2} \ln(\sigma + 1) / \mathbf{K} \gamma \mathbf{v}_m \mathbf{f}^{1/2}. \quad (2.20)$$

Если концентрация ингибитора весьма мала ($\mathbf{C} \rightarrow 0$), то показатель экспоненты в выражении (2.12) также мал; в этом случае выражение (2.12) может быть представлено следующим пределом

$$\lim_{\mathbf{C} \rightarrow 0} \mathbf{w}(\mathbf{C}) = (1 - \mathbf{K}_I \mathbf{C}) \mathbf{w}(0). \quad (2.21)$$

где, по-прежнему, $\mathbf{K}_I = 4\mathbf{K} \mathbf{f}^{1/2} \gamma \mathbf{v}_m / kT \pi^{1/2} \ln(\sigma + 1)$. Выражение (2.21) аналогично формуле (1.17), следующей из модели Куботы [65]. Учитывая, что Кубота действительно исследовал ингибирующее влияние адсорбированных частиц примесей лишь при весьма малых значениях \mathbf{C} , положим, что коэффициент $\mathbf{K}'_I = \mathbf{K} \mathbf{f} \gamma \mathbf{v}_m / kT \sigma \mathbf{L}$ в модели Кубота тождественен коэффициенту \mathbf{K}_I в рассматриваемой модели. Если считать,

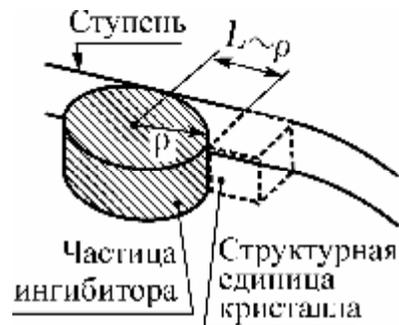
что адсорбированные частицы ингибитора имеют форму круга с радиусом ρ и площадью $f = \pi\rho^2$, то

$$\mathbf{L} = \rho \frac{\pi \ln(\sigma + 1)}{4\sigma}. \quad (2.22)$$

Положим, что относительное пересыщение раствора также мало ($\sigma = 1$), но $\mathbf{C}/\sigma \rightarrow 0$, так как предел (2.21) справедлив только при $\mathbf{C}/\sigma \rightarrow 0$. При этих условиях из формулы (2.22) следует $\mathbf{L} : \rho$. Следовательно, при $\sigma = 1$ и $\mathbf{C}/\sigma \rightarrow 0$ средняя дистанция между активными местами, доступными для встраивания структурной единицы кристалла, в модели Куботы есть величина порядка радиуса адсорбированной частицы ингибитора. Это заключение не противоречит логике. Действительно, при использовании феноменологического подхода атомная структура кристаллической грани и ступени роста игнорирована. При этом расстояние \mathbf{L} между центром адсорбированной частицы ингибитора и активным местом, доступным для встраивания структурной единицы кристалла, где возможно встраивание структурной единицы кристалла в ступень роста, имеет величину порядка радиуса частицы ингибитора (рис. 2.3). Следовательно, предложенная модель при весьма малой концентрации ингибитора находится в непротиворечивом согласии с моделью Куботы [65].

Рис. 2.3.

Встраивание структурной единицы кристалла в ступень роста возможно на расстоянии от места адсорбции частицы ингибитора \mathbf{L} порядка радиуса частицы ингибитора ρ .



Для сопоставления предложенной модели с известными экспериментальными данными было проведено компьютерное моделирование зависимостей $\mathbf{G}(\Theta) = \mathbf{w}(\Theta)/\mathbf{w}(0)$ и $\mathbf{G}(\mathbf{C}) = \mathbf{w}(\mathbf{C})/\mathbf{w}(0)$. Для моделирования использована модель

$$\mathbf{G}(\mathbf{C}) = \begin{cases} \left| \mathbf{x} - 1/2 \right|^{4/3} \exp(-\mathbf{K}_I \mathbf{C}), & \mathbf{x} \geq 1/2 \\ 0, & \mathbf{x} < 1/2 \end{cases}; \Theta = \mathbf{K} \mathbf{C} f. \quad (2.23)$$

Можно отметить сходство предложенной теоретической модели (2.23) с экспериментально полученной зависимостью скорости кристаллизации от концентрации ингибитора (1.3). Численные значения необходимых параметров были приняты из литературы [30 — 32]. В качестве примера на рис. 2.4 приведены результаты моделирования влияния нитри-

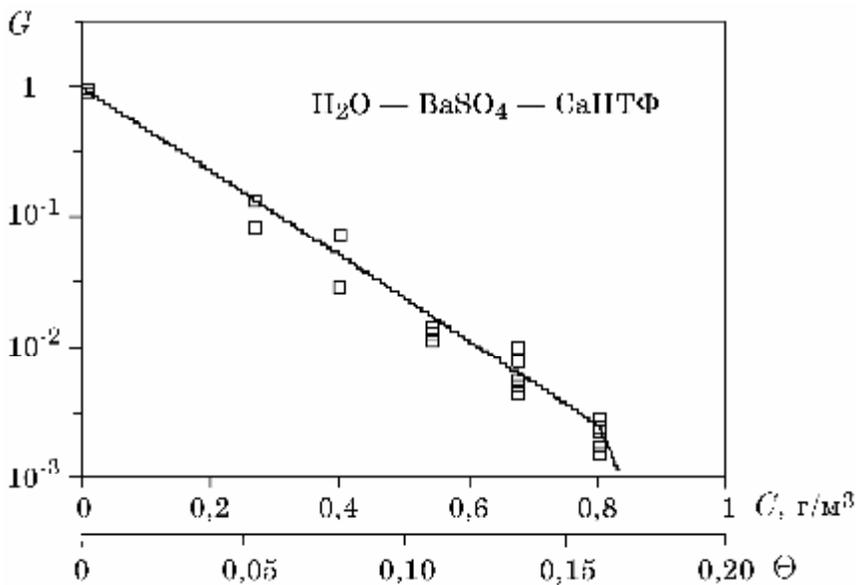


Рис. 2.4.

Согласование предложенной модели с экспериментальными данными по кристаллизации $BaSO_4$ из водного раствора в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция. Кривая получена моделированием с использованием модели (2.23). Экспериментальные данные взяты из публикации [32].

лотриметилфосфоната кальция (CaНТФ) на кинетику кристаллизации BaSO_4 из водного раствора. На рис. 2.4 представлены также экспериментальные значения $\mathbf{G}(\Theta)$, полученные обработкой литературных данных Томсона и др. [32]. Можно отметить хорошее согласование результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными.

Представляет интерес зависимость скорости кристаллизации от относительного пересыщения σ в области малых значений σ . На рис. 2.5 графически представлены зависимости скорости кристаллизации (в относительных единицах) от относительного пересыщения рас-

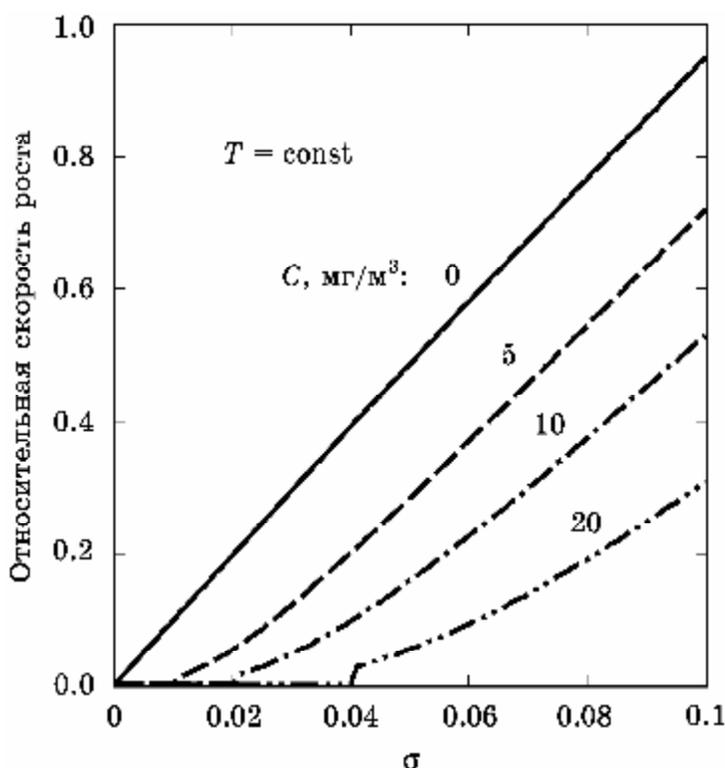


Рис. 2.5.

Зависимости скорости кристаллизации CaCO_3 (кальцит) от относительного пересыщения раствора, рассчитанные по формуле (2.24) с использованием литературных значений констант для различных значений концентрации ингибитора C .

твора σ , рассчитанные по формуле

$$\mathbf{w}(\sigma, \mathbf{C}) \propto \begin{cases} \sigma |\mathbf{x} - 1/2|^{4/3} \exp(-\mathbf{K}_I \mathbf{C}), & \mathbf{x} \geq 1/2 \\ 0, & \mathbf{x} < 1/2 \end{cases} \quad (2.24)$$

при различных значениях концентрации ингибитора. Общий характер расчётных кривых близок к ходу кривых, рассчитанных Куботой [65] для случая безынерционной адсорбции ингибитора. При значительной концентрации ингибитора в начале подъёма кривых, рассчитанных по формуле (2.24), наблюдается скачок, который отсутствует в выкладках, сделанных Куботой. Однако так как высота скачка невелика, по многочисленным экспериментальным данным, приведённым в литературе, определить степень согласия теоретического выражения (2.24) с экспериментальными данными на этом участке не удаётся. Наличие критического пересыщения, возрастающего с ростом концентрации ингибитора, описано целым рядом авторов [30, 32, 57, 58, 65]. Заметим, что детальный ход кривой $\mathbf{w} = \mathbf{f}(\sigma)$ на этом участке, приведённый в различных работах, сильно различается. Авторы работ [30, 32, 57, 65] приводят данные о плавном (без скачка) росте скорости кристаллизации от относительного пересыщения раствора. Рашкович [58], напротив, показывает, что скорость кристаллизации дигидрофосфата калия в присутствии ионов хрома при достижении критического пересыщения возрастает скачкообразно, и связывает это именно с эффектом прорыва ступеней роста между стопорами — частицами ингибитора. Очевидно, что различный характер данных свидетельствует о том, что для различных кристаллов и различных ингибиторов характерны различные механизмы взаимодействия. Так как в литературе не удалось обнаружить экспериментальные данные о влиянии органофосфонатов на зависимость скорости кристаллизации соединений щёлочноземельных метал-

лов от относительного пересыщения σ в этом интервале, можно констатировать необходимость дальнейших экспериментальных исследований.

При использовании ингибиторов роста кристаллов для защиты технологического (особенно теплотехнического) оборудования от обрастания кристаллами большое практическое значение имеет учёт влияния температуры. Известно [7, 9, 11], что концентрация ингибитора C_C , необходимая для предотвращения кристаллизации солей щелочноземельных металлов (критическая концентрация ингибитора) резко возрастает с ростом температуры. Это объясняется рядом факторов:

- уменьшением критического радиуса ступени роста $r_C \propto T^{-1}$;
- уменьшением константы адсорбции ингибитора $K_A \propto \exp(\text{const}/kT)$;
- повышением пересыщения раствора [в общем случае $\sigma = f(T)$].

Учёт изменения пересыщения раствора требует знания зависимости $\sigma = f(T)$ или $c_0 = f(T)$. Систематические данные для некоторых соединений даются в работах [38, 72, 88], причём Кащавцевым предложена методика расчёта значений относительного пересыщения для различных соединений в минерализованных водах многокомпонентного состава при повышенной температуре. Такие зависимости для роста кристалла CaCO_3 (кальцит) в пересыщенном водном растворе в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция, рассчитанные по формуле (2.20) для различных значений относительного пересыщения σ и температуры T , графически представлены на рис. 2.6. Можно отметить, что теоретические зависимости согласуются с практическими наблюдениями, предсказывая резкий рост необходимой концентрации ингибитора с ростом температуры.

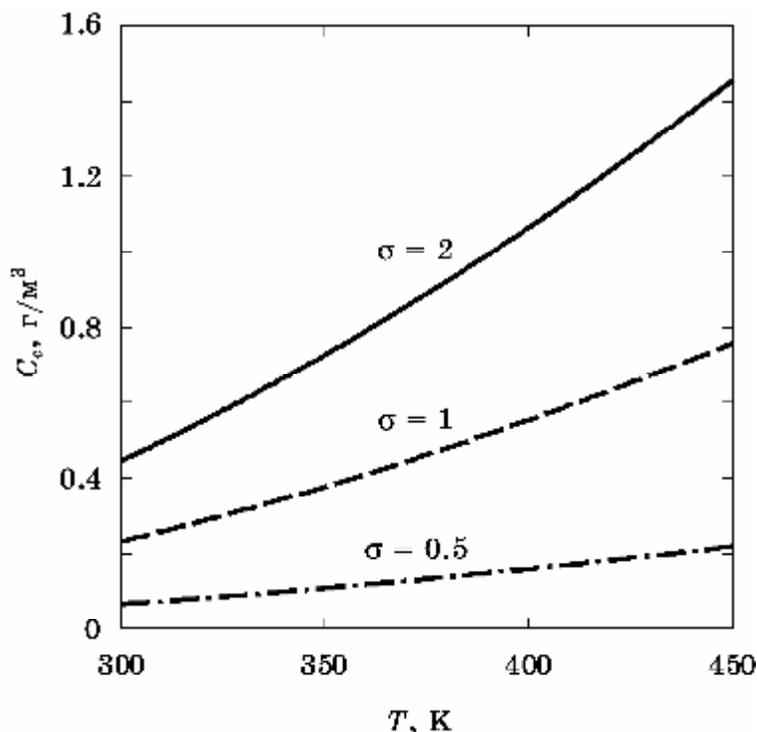


Рис. 2.6.

Зависимости критической концентрации ингибитора (нитрилотриметил-фосфоната кальция) C_c от температуры, рассчитанные по формуле (2.20) для процесса кристаллизации $CaCO_3$ (кальцит) при различных значениях относительного пересыщения раствора σ .

2.2. Микроскопическая модель ингибирования роста кристаллов

Как было отмечено в § 2.1, феноменологическая модель ингибирования роста кристаллов применима лишь в области значений относительного пересыщения раствора σ , ограниченной условием (2.2), что соответствует значениям $\sigma : 1$. При более значительной величине σ критический радиус двумерного зародыша r_c уменьшается, и, при достаточно большом σ , становится соизмеримым с параметром кристаллической решётки a . Соответствующие значения $\sigma : 10$ часто встречаются в практических задачах защиты технологического оборудования от

обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов. В этом случае используемый феноменологический подход, в рамках которого ступень рассматривается как плавная кривая, становится неприменимым.

Рассмотрим движение ступени роста по низкоиндексной грани растущего кристалла с позиций микроскопической структуры кристаллической решётки. Ступень продвигается, присоединяя к себе все новые ячейки кристаллической решётки, застраиваемые кристаллизующимся веществом. Будем считать, что ячейки кристаллической решётки застраиваются кристаллическим веществом только полностью либо не застраиваются вовсе. В действительности, конечно, на растущей грани присутствуют и не полностью застроенные ячейки. Однако в этом случае вещество, находящееся в таких не полностью застроенных ячейках, не будет обладать характерными свойствами кристалла: способностью к эпитаксии (закономерному срастанию с гранями других кристаллов), дифракции рентгеновского излучения, а в общем случае — и электронейтральностью. Поэтому будем считать, что продвижение ступени роста происходит путём последовательного присоединения к ней застраиваемых ячеек. В случае же, когда полного застраивания ячейки не происходит, будем считать, что на грани кристалла происходит конденсация микроскопического агрегата аморфной твёрдой фазы.

Границы ячеек кристаллической решётки определяются следами ячеек решётки Браве, которые имеют форму параллелограмма и плотно покрывают грань. Для определённости, притом не умаляя общности, рассмотрим, например, грань (100) триклинного кристалла. В этом случае следы ячеек решётки Браве на грани будут иметь форму параллелограммов со сторонами **b** и **c** и углом при основании α (рис. 2.7).

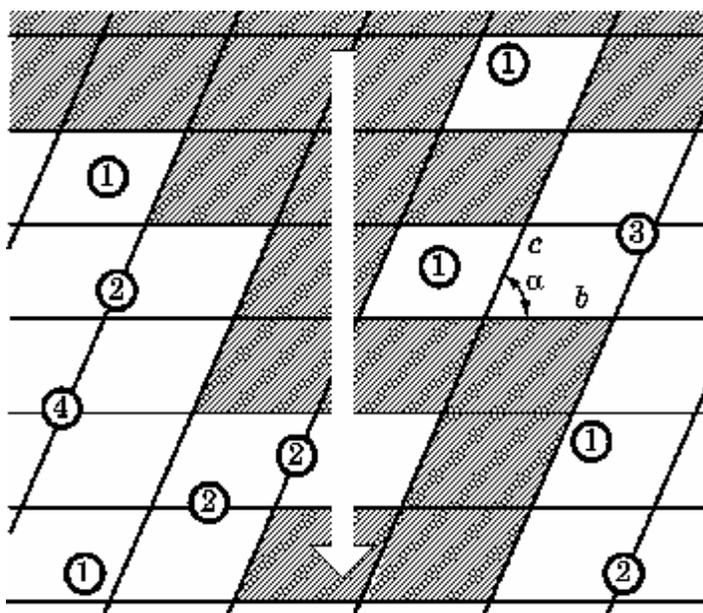


Рис. 2.7.

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, расположенные таким образом, что они блокируют, соответственно, одну, две, три или четыре соседние ячейки кристаллической решётки.

На рассматриваемой грани адсорбируются или встраиваются частицы ингибитора (на рис. 2.7 они представлены кружками). Будем считать, что их положения вполне случайны, и взаимно независимы. Это предположение может быть справедливым только при не слишком больших величинах Θ . Если допустить, что интересующий нас эффект полного ингибирования кристаллизации достигается, по экспериментальным данным [28, 30, 32] уже при $\Theta : 0,1$, сделанное допущение о случайном и взаимно независимом положении отдельных частиц ингибитора оказывается правдоподобным. В простейшем варианте модели положим, что частицы ингибитора равномерно распределены по поверхности, что позволяет упростить вероятностное описание. Этот под-

ход оправдан тем, что неравномерность распределения частиц ингибитора в пределах каждой ячейки кристаллической решётки приведёт лишь к появлению поправочного коэффициента в дальнейших выкладках и конечных результатах.

Каждая отдельно рассматриваемая ячейка кристаллической решётки либо свободна для встраивания в ступень роста, либо частично занята частицей ингибитора. В последнем случае, так как полное застраивание ячейки невозможно, продвижение ступени роста по участку, занимаемому следом данной ячейки, невозможно. Такую ячейку кристаллической решётки, которая вследствие частичного заполнения частицей ингибитора оказалась непригодной для встраивания в ступень роста, мы будем называть заблокированной.

В том случае, если бы на грани растущего кристалла не было адсорбированных частиц ингибитора, то ячейки кристаллической решётки застраивались бы последовательными рядами, и каждая застраиваемая ячейка находилась бы в положении кинка. Однако из рассмотрения рис. 2.7 очевидно, что при наличии на грани растущего кристалла частиц ингибитора продвижение ступени роста по грани кристалла осуществляется за счёт застраивания ячеек кристаллической решётки, находящихся не только в кинковом положении, но и в положении «на ступени». Застраивание такой ячейки кристаллической решётки приводит к увеличению поверхности кристалла, а значит, требует совершения дополнительной работы против сил поверхностного натяжения. При застраивании ячейки кристаллической решётки в положении «на ступени» поверхность увеличивается на площадь двух граней ячейки, непараллельных плоскостям грани и ступени, что составляет $\Delta s = 2acs \sin \beta$, где a , c и β — соответствующие параметры кристаллической решётки. Соответственно, дополнительная работа по увеличе-

нию площади межфазной границы, которую необходимо совершить при перемещении одной структурной единицы вещества из раствора в кристалл, или, что то же самое, приращение химического потенциала вещества в кристалле, обусловленное повышением шероховатости поверхности, составит

$$\Delta\mu' = \gamma\Delta s/n = 2\gamma ac \sin \beta/n, \quad (2.21)$$

где n — число структурных элементов кристалла в элементарной ячейке кристаллической решётки. Поэтому для того, чтобы описанный процесс роста кристалла был возможен, концентрация вещества в растворе должна быть повышена до величины c'_0 , которая больше, чем c_0 , и определяется из уравнения

$$\Delta\mu' = kT \ln(c'_0/c_0). \quad (2.22)$$

Подставляя в (2.22) выражение (2.21) и разрешая относительно c'_0 , получим:

$$c'_0 = c_0 \exp(2\gamma ac \sin \beta/nkT). \quad (2.23)$$

Вводя же в рассмотрение дополнительное пересыщение σ' , необходимое для роста кристалла, получим выражение

$$\sigma' = \exp(2\gamma ac \sin \beta/nkT) - 1. \quad (2.24)$$

Можно видеть, что величина этого дополнительного пересыщения определяется структурой кристалла, поверхностным натяжением на границе «кристалл — раствор» и температурой. Для примера укажем, что для кристаллизации кальцита ($a = c = 6,37 \text{ \AA}$, $\beta = 46^\circ 05'$, $n = 2$ [89]) из водного раствора ($\gamma = 5,35 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$ [90]) при $T = 300 \text{ К}$ расчёт по формуле (2.24) приводит к значению $\sigma' \approx 40$.

Таким образом, рассматриваемый «мозаичный» механизм кристаллизации реализуется в случае, когда относительное пересыщение раствора имеет порядок 10, а параллельное движение ступеней роста оказывается невозможным из-за наличия на грани растущего кристалла частиц ингибитора. Однако для роста кристалла по рассматриваемому механизму необходимо, чтобы на растущей грани оставалось достаточное количество неблокированных ячеек кристаллической решётки для выстраивания кластера макроскопических размеров, сравнимых с размерами грани кристалла. Таким образом, задача об ингибировании роста кристалла в микроскопической модели сводится к задаче протекания по узлам на двумерной квадратной решётке [85]. Протекание возможно, если относительная доля числа пронизаемых (неблокированных) ячеек \mathbf{x} удовлетворяет условию $\mathbf{x} > \mathbf{x}_C$. В случае протекания по узлам двумерной квадратной решётки $\mathbf{x}_C \approx 0,592$.

Найдём относительную долю пронизаемых (неблокированных) ячеек кристаллической решётки \mathbf{x} как функцию степени покрытия поверхности ингибитором Θ . Каждая частица ингибитора блокирует ровно \mathbf{z} ячеек кристаллической решётки, где $\mathbf{z} = 1\mathbf{K}4$. В терминах теории вероятностей, встраивание частицы ингибитора в грань растущего кристалла всегда влечёт за собой один и только один из четырёх возможных исходов:

- (1) частица блокирует ровно одну ячейку кристаллической решётки;
- (2) частица блокирует ровно две ячейки кристаллической решётки;
- (3) частица блокирует ровно три ячейки кристаллической решётки;
- (4) частица блокирует ровно четыре ячейки кристаллической решётки.

Рассмотрим след отдельной ячейки решётки Браве, который в общем случае имеет форму параллелограмма (рис. 2.8). В соответствии со сказанным выше, этот параллелограмм может быть разбит на участки

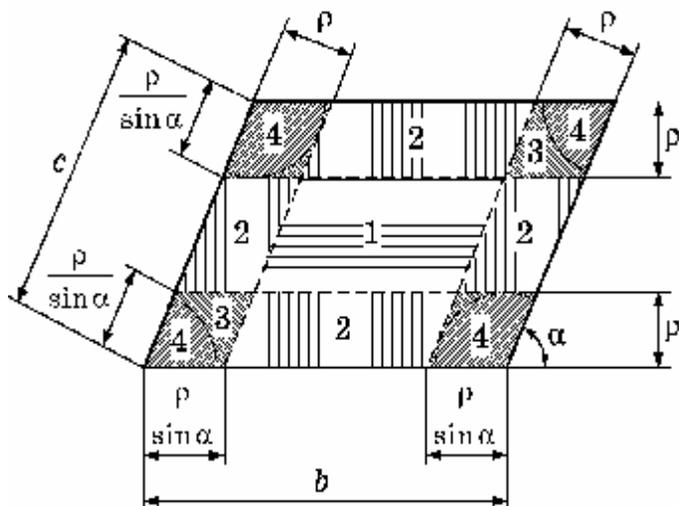


Рис. 4.2.

Разбиение параллелограмма (следа ячейки решётки Браве на грани кристалла) на участки, соответствующие различным случаям положения проекции центра адсорбированной частицы ингибитора на грань кристалла. Цифры, которыми помечены отдельные участки, соответствуют количеству ячеек кристаллической решётки, блокируемых адсорбированной частицей ингибитора с радиусом ρ , проекция центра которой на грань принадлежит данному участку.

(помеченные на рис. 2.8 цифрами от 1 до 4 и различной штриховкой) следующим образом: если центр частицы ингибитора лежит на участке, помеченном цифрой « z », то частица блокирует ровно z ячеек кристаллической решётки.

Очевидно, рассмотренные выше четыре различных варианта расположения адсорбированной частицы ингибитора относительно границ ячейки кристаллической решётки образуют полное множество событий при адсорбции частицы ингибитора на грани растущего кристалла. Их суммарная вероятность равна единице. Вероятность же каждого события P_z пропорциональна суммарной площади S_z участков параллело-

грамма, помеченных цифрой \mathbf{z} , и из условия нормировки суммарной вероятности на единицу равна

$$\mathbf{p}_z = \mathbf{s}_z / \mathbf{s}_Y, \quad (2.25)$$

где $\mathbf{s}_Y = bc \sin \alpha$ — площадь параллелограмма. Пользуясь сведениями из элементарной геометрии, вычислим величины \mathbf{s}_z :

$$\begin{aligned} \mathbf{s}_1 &= bc \sin \alpha - 2b\rho - 2c\rho + 4\rho^2 / \sin \alpha; \\ \mathbf{s}_2 &= 2b\rho + 2c\rho - 8\rho^2 / \sin \alpha; \\ \mathbf{s}_3 &= 4\rho^2 / \sin \alpha - \pi\rho^2; \\ \mathbf{s}_4 &= \pi\rho^2. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Среднее число ячеек кристаллической решётки \mathbf{Z} , блокируемых одной адсорбированной частицей ингибитора, может быть найдено по формуле математического ожидания случайной величины

$$\mathbf{Z} = \sum_{z=1}^4 z \mathbf{p}_z = \frac{1}{\mathbf{s}_Y} \sum_{z=1}^4 z \mathbf{s}_z. \quad (2.27)$$

Подставляя в выражение (2.27) значения \mathbf{s}_z из формул (2.26), получим:

$$\mathbf{Z} = 1 + \left(2b\rho + 2c\rho + \pi\rho^2 \right) / bc \sin \alpha. \quad (2.28)$$

Среднее число частиц ингибитора на площади, равной следу одной ячейки кристаллической решётки, составит $\lambda \mathbf{s}_Y$. Относительная доля пронизываемых ячеек, согласно [83], есть

$$\mathbf{x} = \exp(-\mathbf{Z} \lambda \mathbf{s}_Y), \quad (2.29)$$

или, с учётом (2.28),

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \exp \left[-\lambda \mathbf{s}_Y \left(1 + \frac{2\mathbf{b}\rho + 2\mathbf{c}\rho + \pi\rho^2}{\mathbf{bc} \sin \alpha} \right) \right] = \\ &= \exp \left[-\lambda \left(\mathbf{bc} \sin \alpha + 2\mathbf{b}\rho + 2\mathbf{c}\rho + \pi\rho^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

В предположении о круглой форме частиц ингибитора площадь частицы составит $\mathbf{f} = \pi\rho^2$, а степень покрытия поверхности $\Theta = \lambda\pi\rho^2$. Соответственно, искомая зависимость \mathbf{x} от Θ даётся следующим выражением:

$$\mathbf{x} = \exp \left[-\Theta \left(1 + \frac{\mathbf{bc} \sin \alpha + 2\mathbf{b}\rho + 2\mathbf{c}\rho}{\pi\rho^2} \right) \right]. \quad (2.31)$$

Приравнявая $\mathbf{x} = \mathbf{x}_C$ и разрешая уравнение (2.31) относительно Θ , получим выражение для критической степени покрытия поверхности Θ'_C в микроскопической теории ингибирования роста кристалла:

$$\Theta'_C = \frac{-\ln \mathbf{x}_C}{1 + (\mathbf{bc} \sin \alpha + 2\mathbf{b}\rho + 2\mathbf{c}\rho)/\pi\rho^2}, \quad (2.32)$$

где \mathbf{x}_C — критическое значение относительной доли пронизываемых ячеек в задаче протекания на двумерной решётке, которое, согласно [85], есть 0,592.

Рассмотрим теперь практические примеры расчёта Θ'_C с использованием предложенной микроскопической модели.

Пример 1. Ингибирование кристаллизации карбоната кальция нитрилотриметилфосфонатом кальция.

Карбонат кальция может кристаллизоваться в виде двух различных полиморфных форм: кальцита и арагонита [89].

Кальцит принадлежит к ромбоэдрической сингонии и имеет параметры кристаллической решётки $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c} = 6,37 \text{ \AA}$, $\alpha = 46^\circ 05'$. Радиус иона нитрилотриметилфосфоната кальция, согласно [31], около $2,2 \text{ \AA}$. Расчёт по формуле (2.32) приводит к значению $\Theta'_{\mathbf{C}, \text{CALCITE}} = 0,079$.

Кристалл арагонита относится к ромбической сингонии и имеет параметры решётки $a = 5,73 \text{ \AA}$, $b = 4,95 \text{ \AA}$, $c = 7,95 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$. Расчёт по формуле (2.32) для граней (100) и (010) приводит к значениям $\Theta'_{\mathbf{C}, \text{ARAGONITE (100)}} = 0,072$ и $\Theta'_{\mathbf{C}, \text{ARAGONITE (010)}} = 0,066$ соответственно. Наибольшее значение $\Theta'_{\mathbf{C}, \text{ARAGONITE (001)}} = 0,088$ получается для грани (001).

Таким образом, для полного ингибирования кристаллизации арагонита необходима большая степень покрытия поверхности, чем для полного ингибирования кристаллизации кальцита. Это вполне согласуется с экспериментальными данными авторов работ [91, 92], показывающих, что по мере постепенного повышения концентрации нитрилотриметилфосфоната кальция в пересыщенном растворе карбоната кальция сначала прекращается рост кристаллов кальцита, и только потом — рост кристаллов арагонита. Данный факт не удаётся объяснить влиянием поверхностной энергии межфазной границы, учитывая, что поверхностная энергия границы «арагонит — вода» $0,145 \text{ Дж/м}^2$ [90].

Полученные численные значения Θ_C неплохо согласуются с экспериментальными данными $\Theta_C : 0,1$, приведёнными в работе [28].

Пример 2. Ингибирование кристаллизации сульфата бария нитрилотриметилфосфонатом кальция.

Сульфат бария (барит) принадлежит к ромбической сингонии и имеет параметры кристаллической решётки $\mathbf{a} = 8,88 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 5,46 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 7,15 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ [93]. По данным Хартмана и Строма [94], рост кристаллов барита может осуществляться ячейками, параметры которых вдвое меньше периодов идентичности кристаллической решётки. Приняв в расчёте по формуле (2.32) параметры $\mathbf{b}' = \mathbf{b}/2 = 2,73 \text{ \AA}$ и $\mathbf{c}' = \mathbf{c}/2 = 3,64 \text{ \AA}$, получим значение $\Theta'_{C, \text{VARITE}} = 0,151$, которое неплохо согласуется с экспериментальными данными [32], согласно которым $\Theta_C \approx 0,16$.

Причины наблюдаемых расхождений, по-видимому, следующие.

Во-первых, частицы ингибитора распределяются по поверхности, по-видимому, неравномерно. На это указывают, в частности, данные Кана, Томсона и др. [30, 32], которые показывают, что предельная поверхностная концентрация нитрилотриметилфосфоната кальция на барите составляет лишь около 1 мг/м^2 , что соответствует $\lambda \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Для круглых частиц формы с радиусом $2,2 \text{ \AA}$ это приводит к значению $\Theta \approx 0,32$, что заведомо меньше любой плотной упаковки. Из сказанного можно заключить, что адсорбция или встраивание частиц ингибитора сопровождается «выбором удобного места» на поверхности кристалла.

Во-вторых, форма частиц, отличается от круга. Вообще, «контуры» частицы ингибитора определяются распределением электронной плот-

ности и говорить о «радиусе» можно лишь с точностью порядка 1 Å. Это вносит существенную погрешность в расчёты по предложенной теории.

В третьих, как показывает пример с расчётом Θ'_C для сульфата бария, для правильного применения расчётных формул необходимо знать не только формальные периоды идентичности кристаллической решётки, но и фактическое расположение структурных единиц кристалла.

В то же время, приведённые примеры показывают согласие предложенной микроскопической теории ингибирования роста кристаллов с экспериментальными данными. Вычисленные по ней значения Θ'_C получаются несколько заниженными в сравнении с экспериментальными данными. Если учесть все допущения, сделанные при анализе, то можно признать, что согласие теоретических результатов с опытными данными весьма неплохое, а качественное согласие полное.

При $\Theta > \Theta'_C$ относительная доля пронизаемых ячеек $\mathbf{x} < \mathbf{x}_C$ и, следовательно, возможность непрерывной застройки растущей грани кристалла отсутствует. Следовательно, при $\Theta > \Theta'_C$ ступенчатый механизм роста кристалла невозможен. Застройка практически каждой ячейки кристаллической решётки осуществляется независимо и сопровождается увеличением поверхности кристалла на площадь четырёх граней ячейки, перпендикулярных к плоскости грани кристалла. Например, в случае ранее рассмотренной грани (100) триклинного кристалла поверхность увеличивается на величину $\Delta s = 2\mathbf{a}(\mathbf{c} \sin \beta + \mathbf{b} \sin \alpha)$. Соответственно, необходимое для процесса кристаллизации при $\Theta > \Theta'_C$ дополнительное пересыщение σ'' составит

$$\sigma'' = \exp \left[2\gamma \mathbf{a} (\mathbf{c} \sin \beta + \mathbf{b} \sin \alpha) / nkT \right] - 1. \quad (2.33)$$

Например, в случае кристаллизации кальцита ($\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c} = 6,37 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 46^\circ 05'$) из водного раствора при $T = 300 \text{ K}$ величина $\sigma'' = \exp\left(4\gamma\mathbf{a}^2 \sin \beta / nkT\right) - 1 : 300$. Это согласуется с экспериментальными данными: автором настоящей работы описан случай [11], когда кристаллизация карбоната кальция из водной среды в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция не происходила вплоть до относительного пересыщения $\sigma : 500$.

Таким образом, если степень покрытия поверхности кристалла частицами ингибитора превосходит Θ'_C , то дальнейшая кристаллизация может происходить лишь при таких 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. Предотвращение образования твёрдой фазы при пересыщениях раствора, превосходящих σ'' , путём введения адсорбционных ингибиторов, невозможно.

Сумма результатов, полученных в § 2.1 и § 2.2, иллюстрируется рис. 2.9, на котором показана зависимость критической степени покрытия поверхности ингибитором Θ_C , полностью подавляющей рост кристаллов, от относительного пересыщения раствора σ . При малых значениях относительного пересыщения $\sigma = \exp\left(\gamma\mathbf{v}_m / akT\right) - 1$ применима феноменологическая модель, которая даёт для Θ_C выражение (2.19), а для C_C — выражение (2.20). Для описания искомой зависимости Θ_C от σ в интервале $\exp\left(\gamma\mathbf{v}_m / akT\right) - 1 : \sigma < \sigma'$ ни одна из предложенных моделей не является надёжной; этот участок кривой (условно) показан на графике пунктиром. При значениях относительного пе-



Рис. 2.9.

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.

ресыщения $\sigma' < \sigma < \sigma''$ справедлива микроскопическая модель ингибирования кристаллизации, которая даёт для Θ'_C выражение (2.32).

В интервале значений относительного пересыщения $0 < \sigma < \sigma''$ на рис. 2.9 выделены две области: ниже кривой $\Theta_C(\sigma)$ лежит область роста кристаллов (заштрихована); выше этой кривой лежит область ингибирования роста кристаллов (не заштрихована). Наконец, при $\sigma > \sigma''$ становится возможным массовое образование зародышей кристаллизации с размерами порядка параметра кристаллической решётки. Эта область массовой кристаллизации на рис. 2.9 показана густой штриховкой. Полное ингибирование кристаллизации в этих условиях невозможно до тех пор, пока вследствие образования зародышей и последующего укрупнения кристаллических зёрен относительное пересы-

щение раствора не станет ниже σ'' . Тогда массовое зародышеобразование прекратится. После этого возможны два случая, выбор между которыми зависит от степени покрытия поверхности образовавшихся микрокристаллов ингибитором Θ_R . В первом случае, при $\Theta_R < \Theta_C$, изображающая точка системы на плоскости $\sigma - \Theta_C$ переместится в заштрихованную область — тогда будет происходить рост образовавшихся микрокристаллов. Во втором случае, когда $\Theta_R > \Theta_C$, изображающая точка системы окажется в незаштрихованной области — в этом случае рост кристаллов прекратится.

2.3. Ингибирование массовой кристаллизации в сильно пересыщенных растворах

В случае значительного пересыщения раствора ($\sigma > \sigma''$) потенциальный барьер образования зародыша оказывается весьма малым, и по всему объёму раствора быстро возникает большое количество зародышей критического и сверхкритического размера. Эти зародыши начинают расти по характерному для роста ионных кристаллов из раствора механизму послойного роста. Положим, что радиус образующихся при этом микрокристаллов достигает величины r_N .

В результате процесса массовой кристаллизации относительное пересыщение раствора снижается от первоначальной величины σ до величины остаточного пересыщения σ_R . Соответственно, концентрация растворённого вещества снижается от начального значения c до остаточной величины, составляющей $c_R = c_0 (\sigma_R + 1)$. Из условия ма-

териального баланса очевидно, что в единице объёма раствора образуется твёрдая фаза общей массой

$$\mathbf{m}_S = \mathbf{m}_0 (\mathbf{c} - \mathbf{c}_R) = \mathbf{m}_0 [\mathbf{c} - \mathbf{c}_0 (\sigma_R + 1)] \quad (2.34)$$

где \mathbf{m}_0 — масса структурной единицы кристалла, и объёмом

$$\mathbf{V}_S = \mathbf{m}_0 \frac{\mathbf{c} - \mathbf{c}_0 (\sigma_R + 1)}{\rho_S}, \quad (2.35)$$

где ρ_S — плотность кристалла.

Оценить количество возникающих микрокристаллов в единице объёма раствора и их суммарную поверхность можно, пользуясь моделью Лифшица — Слёзова, изложенной в работе [95]. Данная модель основана на следующих допущениях. Во-первых, форма микрокристаллов условно предполагается шарообразной с радиусом \mathbf{r}_N . Во-вторых, массоперенос между микрокристаллами осуществляется только через посредство жидкой фазы, то есть непосредственный механический контакт микрокристаллов отсутствует или его влияние пренебрежимо мало. Исходя из сделанных допущений, можно показать, что распределение числа микрокристаллов по относительным радиусам $\mathbf{u} = \mathbf{r}_N / \langle \mathbf{r} \rangle$, где $\langle \mathbf{r} \rangle$ — средний радиус микрокристалла, асимптотически приближается к теоретической функции распределения:

$$\mathbf{P}_N(\mathbf{u}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{u} < 0 \\ \frac{3^4 \mathbf{e} \mathbf{u}^2 \exp \left[-1 / (1 - 2\mathbf{u}/3) \right]}{2^{5/3} (\mathbf{u} + 3)^{7/3} (3/2 - \mathbf{u})^{11/3}}, & 0 \leq \mathbf{u} \leq 3/2. \\ 0, & \mathbf{u} > 3/2 \end{cases} \quad (2.36)$$

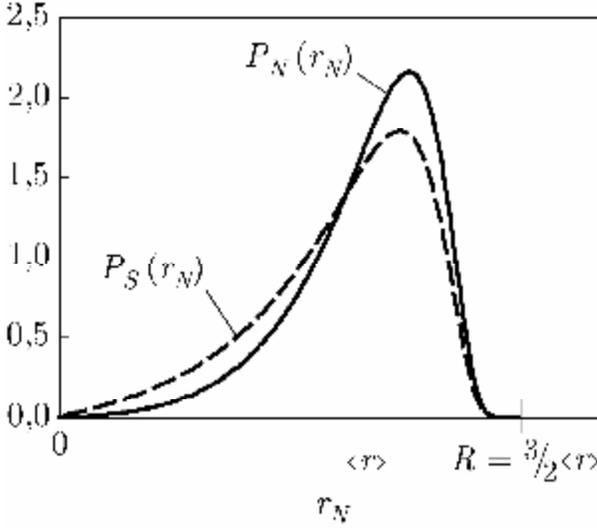


Рис. 2.10.

Распределение числа сферических микрокристаллов твёрдой фазы $\mathbf{P}_N(\mathbf{r}_N)$ и их удельной поверхности $\mathbf{P}_S(\mathbf{r}_N)$ по радиусам микрокристаллов \mathbf{r}_N в теории Лифшица — Слёзова заключено в пределах от 0 до $\mathbf{R} = \frac{3}{2}\langle \mathbf{r} \rangle$, где $\langle \mathbf{r} \rangle$ — средний радиус микрокристалла.

Далее, объём микрокристалла составит $\mathbf{V}_N = 4\pi \mathbf{r}_N^3/3$, площадь его поверхности $\mathbf{s}_N = 4\pi \mathbf{r}_N^2$, а удельная поверхность (отношение площади поверхности к объёму, или суммарная поверхность на единицу объёма твёрдой фазы) — $\mathbf{s}_0 = 3/\mathbf{r}_N$. На рис. 2.10 представлены функции распределения числа микрокристаллов $\mathbf{P}_N(\mathbf{u})$ и их удельной поверхности $\mathbf{P}_S(\mathbf{u}) \propto \mathbf{P}_N(\mathbf{u})/\mathbf{r}_N$ по радиусам \mathbf{r}_N . Средняя удельная поверхность микрокристаллов при их среднем радиусе, равном $\langle \mathbf{r} \rangle$, есть $\langle \mathbf{s}_0 \rangle(\langle \mathbf{r} \rangle) = 3\mathbf{J}/\langle \mathbf{r} \rangle$, где нормировочный коэффициент \mathbf{J} даётся интегралом $\mathbf{J} = \int_0^{3/2} [\mathbf{P}_N(\mathbf{r}_N)/\mathbf{r}_N] d\mathbf{r}_N \approx 1,08$.

Суммарная поверхность микрокристаллической твёрдой фазы с объёмом \mathbf{V}_S , данным формулой (2.35), и средним радиусом микрокристалла $\langle \mathbf{r} \rangle$, образовавшейся в единице объёма раствора при снижении пересыщения до остаточного значения σ_R , составит

$$\mathbf{S}_S = \langle \mathbf{s}_0 \rangle(\langle \mathbf{r} \rangle) \mathbf{V}_S = 3\mathbf{J}m_0 \frac{\mathbf{c} - \mathbf{c}_0(\sigma_R + 1)}{\langle \mathbf{r} \rangle \rho_S}. \quad (2.38)$$

По мере роста микрокристаллов, с увеличением их среднего радиуса $\langle r \rangle$, суммарная поверхность микрокристаллической твёрдой фазы S_S будет снижаться.

На поверхности образовавшихся микрокристаллов адсорбируются, или встраиваются, частицы ингибитора. В результате перераспределения ингибитора между объёмом раствора и поверхностью твёрдой фазы концентрация ингибитора уменьшается от начального значения C до остаточной величины C_R . Уравнение материального баланса по ингибитору имеет вид:

$$\lambda_R S_S + C_R = C, \quad (2.39)$$

где λ_R — поверхностная концентрация ингибитора в равновесии с остаточной объёмной концентрацией C_R , определяемая, согласно (1.1), как

$$\lambda_R = C_R K_A. \quad (2.40)$$

Подставляя (2.40) в (2.39), и разрешая уравнение материального баланса (2.39) относительно C_R , получим следующие соотношения:

$$C_R = \frac{C}{1 + K_A S_S}; \quad (2.41)$$

$$\lambda_R = \frac{C K_A}{1 + K_A S_S}; \quad (2.42)$$

$$\Theta_R = \frac{C K_A f}{1 + K_A S_S}. \quad (2.43)$$

Согласно выражению (2.38), суммарная поверхность микрокристаллической твёрдой фазы S_S снижается по мере роста микрокристаллов. Подставляя в уравнение (2.43) выражение (2.38) для S_S , получим

следующее уравнение для результирующей степени покрытия поверхности ингибитором:

$$\Theta_{\mathbf{R}} = \frac{CK_A f}{1 + 3JK_A m_0 [c - c_0 (\sigma_{\mathbf{R}} + 1)] / \langle r \rangle \rho_S}. \quad (2.44)$$

Как можно видеть из уравнения (2.44), результирующая степень покрытия поверхности микрокристаллов ингибитором $\Theta_{\mathbf{R}}$ будет увеличиваться по мере роста микрокристаллов. В свою очередь, как следует из формулы (2.11), скорость роста микрокристаллов будет снижаться по мере увеличения $\Theta_{\mathbf{R}}$. Следовательно, процесс роста микрокристаллов в присутствии ингибитора будет самотормозиться.

В § 2.2 показано, что после снижения значения относительного пересыщения раствора σ до величины σ'' , определяемой из уравнения (2.33), в случае $\Theta_{\mathbf{R}} \geq \Theta'_{\mathbf{C}}$ изображающая точка системы попадает в незаштрихованную область диаграммы $\sigma - \Theta_{\mathbf{C}}$, показанной на рис. 2.9, и, следовательно, дальнейший рост кристаллов прекращается. В случае же $\Theta_{\mathbf{R}} < \Theta'_{\mathbf{C}}$ продолжается рост кристаллов, как следствие этого, уменьшение суммарной поверхности твёрдой фазы и рост степени её покрытия ингибитором $\Theta_{\mathbf{R}}$. Этот процесс может быть графически показан путём построения на диаграмме $\sigma - \Theta_{\mathbf{C}}$ траекторий изображающей точки системы при различных значениях начальной концентрации ингибитора \mathbf{C} . Согласно уравнению (2.44), эти траектории имеют приблизительно гиперболическую форму; их положение на диаграмме $\sigma - \Theta_{\mathbf{C}}$ при различных значениях начальной концентрации ингибитора \mathbf{C} показано на рис. 2.11. Эти траектории «обрываются» на границе области ингибирования роста кристаллов. Граница области ингибирования роста кристаллов есть, таким образом, непрерывная линия изо-

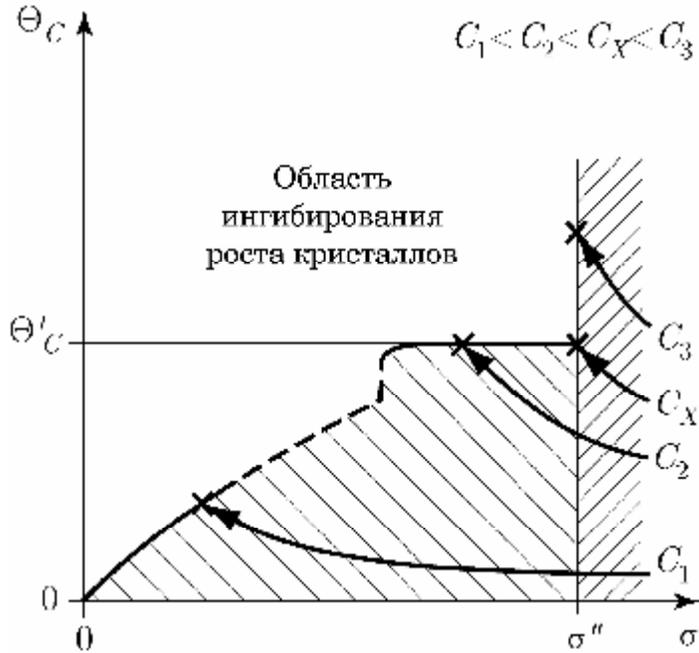


Рис. 2.11.

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

бразжающих точек, отвечающих нулевой скорости роста кристалла. При этом раствор остаётся пересыщенным, то есть состояние системы является стационарным, но отнюдь не равновесным.

Поставим требование, чтобы количество микрокристаллической твёрдой фазы, образующейся в системе, было минимальным. Как видно из рис. 2.11, это имеет место при условии $\sigma_R = \sigma''$. Для определения требуемой начальной концентрации ингибитора C_X необходимо задать максимально допустимым радиусом микрокристалла $R = \frac{3}{2}\langle r \rangle$. Подставив соответствующие значения в уравнение (2.44), получим формулу для определения концентрации ингибитора C_X , предотвращающей образование в сильно пересыщенном растворе кристаллов, превышающих наперёд заданный предельный размер R :

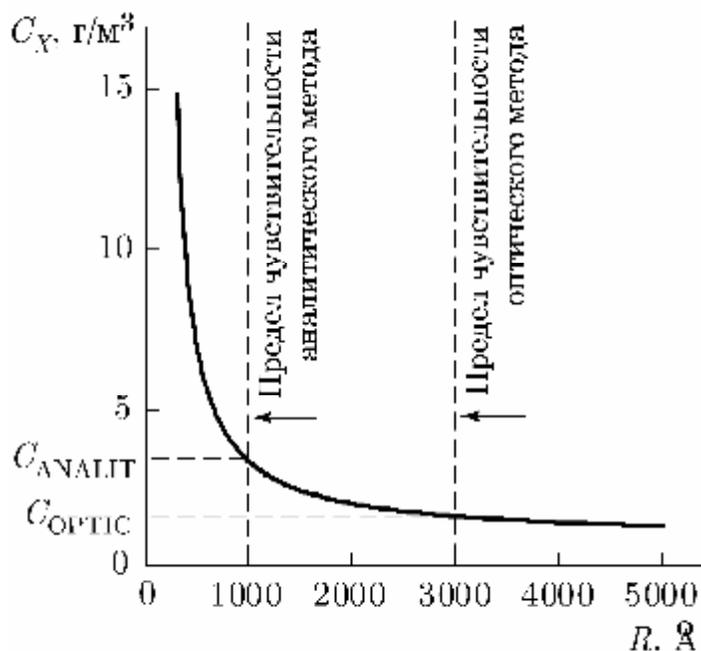


Рис. 2.12.

Зависимость концентрации ингибитора C_X от предельного размера образующихся микрокристаллов R . График объясняет различия в значениях C_X , определяемых экспериментально оптическим и химико-аналитическим методами.

$$C_X = \frac{M_0 \Theta'_C}{f} \left[\frac{1}{K_A} + \frac{3Jm_0}{2R} \frac{c - c_0 (\sigma'' + 1)}{\rho_S} \right], \quad (2.45)$$

где M_0 — масса частицы ингибитора.

На рис. 2.12 графически показана зависимость (2.45) применительно к случаю ингибирования нитрилотриметилфосфонатом кальция кристаллизации карбоната кальция (кальцита и арагонита) в водном растворе, содержащем 2 моль/м³ CaCO₃ при температуре 400 К. Анализ приведённого на рис. 2.12 графика позволяет объяснить расхождения между значениями необходимой дозировки ингибитора C_X , экспери-

ментально определяемыми различными методами. В § 1.3 показано, что при экспериментальном определении величины C_X с регистрацией кристаллообразования методом светорассеяния с используемой длиной волны света $(3\mathbf{K}5) \cdot 10^{-7}$ м полученное значение $C_{\text{ОПТИС}} = (1,0\mathbf{K}1,5) \cdot 10^{-3}$ кг/м³. При использовании для регистрации кристаллообразования химико-аналитического метода с отфильтровыванием микрокристаллов размером порядка $1 \cdot 10^{-7}$ м полученное значение $C_{\text{ОПТИС}} = (1,0\mathbf{K}1,5) \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Из рис. 2.12 видно, что экспериментальные методы, обладающие различными размерными пределами обнаруживаемых частиц твёрдой фазы, приводят к получению различных значений необходимой дозировки ингибитора C_X . Значение $C_{\text{ОПТИС}}$, соответствующее максимальному радиусу частиц твёрдой фазы $R = 3 \cdot 10^{-7}$ м, составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Полученное значение $C_{\text{ОПТИС}}$ соответствует дозировкам, полученным оптическим методом в работах [30, 32]. Значение же $C_{\text{АНАЛИТ}}$ соответствует максимальному радиусу частиц твёрдой фазы $R = 1 \cdot 10^{-7}$ м и составляет $3,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Это значение, в свою очередь, согласуется с экспериментальными данными, полученным химико-аналитическим методом в работах [28, 73].

С практической точки зрения в большинстве случаев необходимо и достаточно, чтобы система «раствор — взвесь» в поле гравитации на поверхности Земли с учётом температурных флуктуаций и иных неизбежных внешних возмущений оставалась макроскопически однородной в течение достаточно продолжительного времени. Как правило, этому требованию отвечают дисперсные системы, содержащие частицы с размерами порядка 10^{-7} м (коллоидные растворы).

При слишком высокой концентрации ингибитора коллоидный раствор утрачивает стабильность. Частицы твёрдой фазы, окружённые оболочками из адсорбированного ингибитора (мицеллы), слипаются (коагулируют) с образованием агломератов, состоящих из мельчайших частиц твёрдой фазы, разделённых прослойками адсорбированных частиц ингибитора. Эти агломераты имеют аморфное строение, существенно отличающееся от строения кристаллической твёрдой фазы, и могут рассматриваться, как новая (квазиаморфная) фаза, возникающая в системе.

Следовательно, для определения интервала значений концентрации ингибитора, в котором удаётся избежать роста как кристаллической, так и квазиаморфной фазы, необходимо получить экспериментальные данные по образованию твёрдых фаз в многокомпонентных водных системах, содержащих ингибитор кристаллизации и построить математическую модель, учитывающую разработанные теоретические представления и обобщающую экспериментальные данные.

Выводы по главе 2

1. Разработана модель ингибирования роста кристаллов, справедливая в области значений относительного пересыщения раствора порядка единицы. Модель основана на анализе статистического распределения частиц ингибитора на террасах кристалла методами интегральной геометрии и на использовании теории непрерывного протекания в случайном потенциальном рельефе. Анализ этой модели приводит к нелинейным зависимостям скорости роста кристалла от степени покрытия поверхности и концентрации ингибитора. Модель позволяет определить критическую степень покрытия

поверхности и критическую концентрацию ингибитора, при которой кристаллизация полностью прекращается.

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. Модель приводит к количественным выражениям для критической степени заполнения поверхности, которые согласуются с известными экспериментальными данными.
3. Дана оценка предельной величины относительного пересыщения раствора, при превышении которой ингибирование кристаллизации 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 наперёд заданный предельный размер, и объясняет различия в значениях требуемой концентрации ингибитора, определяемых экспериментально оптическим и химико-аналитическим методами.
4. Обоснована необходимость получения экспериментальных данных по образованию твёрдых фаз в многокомпонентных водных системах с высоким пересыщением, содержащих ингибитор кристаллизации, и построения математической модели, учитывающей разработанные теоретические представления и обобщающей полученные экспериментальные данные.

3. ОБРАЗОВАНИЕ ТВЁРДЫХ ФАЗ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

3.1. Методика эксперимента

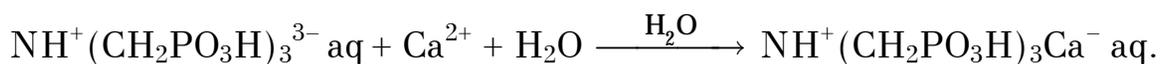
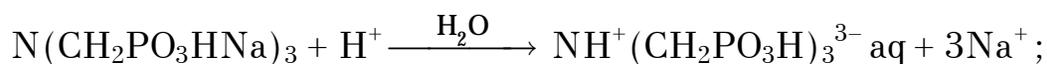
Для получения экспериментальных данных по образованию твёрдых фаз в многокомпонентных водных системах, содержащих ингибитор кристаллизации, использовали методику гидротермальной кристаллизации из метастабильной фазы [57]. В качестве метастабильной фазы использовали водный раствор, содержащий ионы кальция и гидрокарбонат-ионы. Пересыщение и ионная сила использованного раствора были выбраны типичными для режимов работы некоторых типов технологического оборудования (например, нефтепромыслового оборудования или солевого отсека парового котла). Гидротермальную кристаллизацию вели путём термической обработки приготовленных метастабильных растворов в кварцевых ампулах.

Для приготовления пересыщенного раствора смешивают равные объёмы водных растворов, составы которых приведены в табл. 1. Перед смешиванием растворов в них вводят в различных количествах ингибитор. В качестве ингибитора применяют нитрилотриметилфосфовую (НТФ) кислоту, предварительно дважды перекристаллизованную из метанола. Водный раствор НТФ кислоты нейтрализуют гидроксидом натрия NaOH квалификации «чда» по ГОСТ 4328-77 до значения $pH=7,0\pm 0,1$. Ионизация полученной нейтральной натриевой соли в водной среде и последующее взаимодействие с ионами кальция могут быть (с известной степенью условности) представлены следующей схемой:

Таблица 1

Состав растворов, использованных при подготовке экспериментов

Раствор 1		Раствор 2	
Вещество	Концентрация, кг/м ³	Вещество	Концентрация, кг/м ³
Хлорид кальция, гексагидрат, «хч» ТУ 6-09-3834-80	6,70	Гидрокарбонат натрия «хч» ГОСТ 4201-79	2,48
Хлорид магния, гексагидрат, «хч» ГОСТ 4209-77	3,01		
Хлорид натрия «хч» ГОСТ 4233-77	31,58		

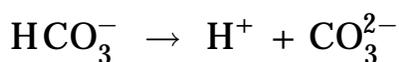


Содержание основных реагирующих ионов в приготовленных образцах водных растворов проверяют аналитическими методами: содержание ионов кальция — комплексометрически с индикатором (мурексидом), содержание гидрокарбонат-ионов — ацидометрически.

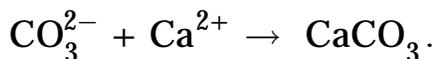
Приготовленные образцы имели, согласно результатам анализа, следующие молярные концентрации основных компонентов: $c_{\text{Ca}} = 27,5 \pm 0,1$ моль/м³, $c_{\text{HCO}_3} = 15,9 \pm 0,1$ моль/м³. Концентрацию ин-

гибитора \mathbf{C} , рассчитанную на ион НТФ кислоты $\text{NH}^+(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3^{3-}$, варьировали в интервале от 0 до 20 моль/м³, что соответствует варьированию мольного соотношения ингибитор:кальций $\mathbf{N}_m = \mathbf{C}/c_{\text{Ca}}$ в интервале от 0 до 0,73.

Приготовленные образцы помещали в кварцевые ампулы и выдерживают в термостате при температуре 393 ± 2 К в течение 48 часов (за это время, по данным предварительных анализов, система успевает достичь стационарного состояния). В процессе выдержки при повышенной температуре происходит распад гидрокарбонат-ионов по схеме:



и последующее взаимодействие карбонат-ионов CO_3^{2-} с ионами кальция:



Относительное пересыщение полученного раствора карбоната кальция можно оценить по формуле (1.6), положив $c_+ = c_{\text{Ca}}$, $c_- = c_{\text{CO}_3}$, и приняв произведение растворимости карбоната кальция (кальцита) $P_{\text{CaCO}_3}(\mathbf{T})$ по литературным данным [88], откуда $\sigma \approx [c_{\text{Ca}}c_{\text{CO}_3}/P_{\text{CaCO}_3}(\mathbf{T})]^{1/2} : 500$. Сопоставив эту величину со значением σ'' , вычисленным по формуле (2.33), нетрудно убедиться, что $\sigma > \sigma''$. Следовательно, если предложенные теоретические модели верны, то в условиях эксперимента твёрдая фаза образуется во всём исследованном в настоящей работе интервале значений \mathbf{C} и, соответственно, \mathbf{N}_m .

Задавшись наперёд предельным размером микрокристаллических фрагментов $\mathbf{R} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ м и пользуясь формулой (2.45), получим зна-

чение $C_X \approx 0,6$ моль/м³, что соответствует $N_m \approx 0,022$. При этом в области малых значений C (соответствующих случаю $C < C_X$ на рис. 2.11) можно ожидать образования относительно крупных, удовлетворительно сформированных кристаллов. Напротив, при значениях C , удовлетворяющих условию $C > C_X$, можно ожидать образования квазиаморфной фазы.

После выдержки при повышенной температуре в течение 48 часов ампулы быстро охлаждают и вскрывают. Жидкую фазу отделяют от твёрдой и подвергают химическому анализу для определения квазиравновесной концентрации ионов кальция в жидкой фазе $c_{Ca,L}$. Концентрацию ионов кальция определяли комплексометрически с индикатором (мурексидом). Твёрдую фазу быстро промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают при температуре 313...323 К и остаточном давлении 5...7 кПа.

Эксперименты по гидротермальной кристаллизации проводили при двадцати четырёх различных значениях концентрации ингибитора C в интервале от 0 до 20 моль/м³. Для получения достоверных результатов серию экспериментов при всех значениях концентрации ингибитора повторяли пятикратно. Затем соответствующие значения стационарной концентрации ионов кальция $c_{Ca,L}$ в жидкой фазе усредняли и вычисляли среднеквадратическое отклонение σ_c значения $c_{Ca,L}$. Полуширину доверительного интервала $\Delta c_{Ca,L}$ вычисляли по формуле $\Delta c_{Ca,L} = \sigma_c t_S$, где t_S — значение t -распределения Стьюдента [96] с соответствующим числом степеней свободы при доверительной вероятности 0,95. Окончательный результат определения концентрации ионов кальция представляли в виде $c_{Ca,L} \pm \Delta c_{Ca,L}$.

Коэффициент распределения кальция между жидкой и твёрдой фазами вычисляли по формуле $\nu_{Ca} = c_{Ca,L}/c_{Ca}$. Полуширину доверительного интервала $\Delta\nu_{Ca}$ вычисляли по формуле $\Delta\nu_{Ca} = \Delta c_{Ca,L}/c_{Ca}$. Окончательный результат определения коэффициента распределения кальция между жидкой и твёрдой фазами представляли в виде $\nu_{Ca} \pm \Delta\nu_{Ca}$.

Стационарное сечение твёрдой фазы вычисляют по формуле $S = (1 - \nu_{Ca})c_{Ca}/c_{Ca,S}$, где $c_{Ca,S}$ — молярная концентрация кальция в твёрдой фазе, равная $2,9 \cdot 10^4$ моль/м³. Полуширину доверительного интервала ΔS вычисляли по формуле $\Delta S = \Delta\nu_{Ca}c_{Ca}/c_{Ca,S}$. Окончательный результат определения коэффициента распределения кальция между жидкой и твёрдой фазами представляли в виде $S \pm \Delta S$.

Структуру образующихся твёрдых фаз исследовали методами электронной микроскопии и рентгендифрактометрии.

Электронно-микроскопическое исследование образцов твёрдых фаз, предварительно подвергнутых напылению палладия, осуществляли при помощи растрового электронного микроскопа РЭМ-100У в интервале увеличений от $\times 1000$ до $\times 20000$.

Рентгеновские исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в Co_{Ka} -излучении с длиной волны $1,79 \cdot 10^{-10}$ м.

3.2. Результаты эксперимента

Полученные в результате серии экспериментов стационарные значения коэффициента распределения кальция $\nu_{Ca} = f(N_m)$ и относительного сечения твёрдой фазы $S = f(N_m)$ представлены в табл. 2.

Экспериментальные стационарные значения
коэффициента распределения ионов кальция и сечения твёрдой фазы
в зависимости от мольного соотношения ингибитор:кальций

Концентрация НТФК C , моль/м ³	Мольное соотношение N_m	Стационарная концентрация ионов кальция в жидкой фазе $c_{Ca,L}$, моль/м ³	Стационарный коэффициент распределения ионов кальция ν_{Ca}	Стационарное сечение твёрдой фазы $S \cdot 10^4$
0,000	0,0000	21,22±0,04	0,760±0,010	0,43±0,02
0,006	0,0002	21,23±0,03	0,773±0,008	0,43±0,02
0,014	0,0005	21,24±0,04	0,782±0,010	0,43±0,02
0,025	0,0009	22,68±0,04	0,825±0,012	0,33±0,02
0,040	0,0015	24,12±0,05	0,877±0,014	0,23±0,03
0,135	0,0050	24,36±0,04	0,886±0,012	0,21±0,02
0,270	0,010	24,35±0,04	0,888±0,010	0,21±0,02
0,330	0,012	24,34±0,05	0,882±0,015	0,21±0,03
0,410	0,015	24,36±0,04	0,886±0,010	0,22±0,02
0,550	0,020	24,63±0,04	0,902±0,012	0,20±0,02
0,600	0,022	24,60±0,04	0,895±0,012	0,21±0,02
0,660	0,024	24,61±0,07	0,898±0,022	0,20±0,04
0,710	0,026	24,12±0,05	0,877±0,014	0,23±0,03
0,770	0,028	23,89±0,06	0,870±0,008	0,24±0,02
0,825	0,030	23,87±0,06	0,864±0,018	0,24±0,04
0,960	0,035	23,88±0,04	0,868±0,010	0,24±0,02
1,100	0,040	23,15±0,06	0,842±0,018	0,29±0,04
1,650	0,060	22,19±0,05	0,807±0,011	0,36±0,02
2,750	0,10	20,50±0,06	0,746±0,012	0,48±0,03

Концентрация НТФК C , моль/м ³	Мольное соотношение N_m	Квазиравновесная концентрация ионов кальция в жидкой фазе $c_{Ca,L}$, моль/м ³	Коэффициент распределения ионов кальция ν_{Ca}	Стацио- нарное сечение твёрдой фазы $S \cdot 10^4$
4,125	0,15	15,92±0,05	0,579±0,021	0,79±0,04
8,250	0,30	14,95±0,06	0,544±0,033	0,86±0,06
11,00	0,40	17,12±0,07	0,623±0,024	0,72±0,04
15,00	0,55	19,78±0,06	0,719±0,028	0,53±0,04
20,00	0,73	23,15±0,06	0,842±0,018	0,29±0,04

Графическая интерпретация полученных экспериментальных результатов приводится на рис. 3.1.

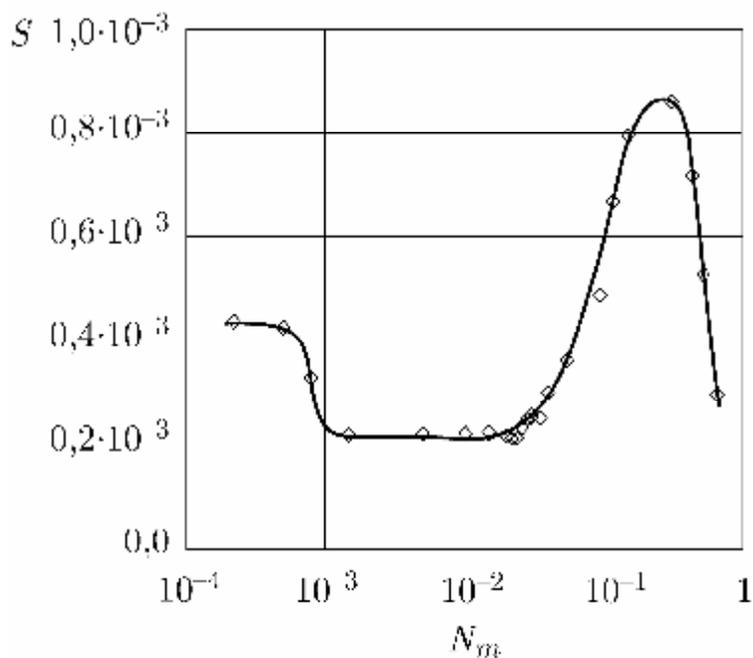


Рис. 3.1.

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

Анализируя представленные зависимости стационарного относительного сечения твёрдой фазы от мольного соотношения ингибитор:кальций, можно отметить, что эта зависимость имеет ярко выраженный немонотонный характер. В области малых значений мольного соотношения N_m наблюдаются приблизительно постоянные значения сечения твёрдой фазы S . При увеличении N_m до значений порядка 10^{-3} величина S уменьшается и выходит на горизонтальное «плато» вплоть до значений $N_m : 3 \cdot 10^{-2}$. В области значений мольного соотношения от $N_m : 3 \cdot 10^{-2}$ до $N_m : 1$ зависимость S проходит через сильно выраженный максимум с последующим снижением. Таким образом, немонотонный характер зависимости $S = f(N_m)$, отмеченный в работах [37, 38], объективно подтверждается экспериментом.

Теоретические модели, предложенные в главе 1, позволяют объяснить немонотонный характер этой зависимости изменением структуры образующейся твёрдой фазы. Предложенная в § 1.3 модель даёт основания предположить, что изменение структуры твёрдой фазы происходит вблизи значения $N_m \approx 0,022$. В связи с этим была проведена препаративная наработка и углублённое изучение структуры твёрдых фаз, образующихся при значениях $N_m : 10^{-2}$.

Результаты исследования структуры полученных твёрдых фаз методом электронной микроскопии приведены на рис. 3.2—3.4. На рис. 3.2 приведены электронные микрофотографии структуры твёрдой фазы, полученной в системе, содержащей ионы ингибитора и ионы кальция в мольном соотношении $N_m = 0,01$. Можно видеть, что в этом случае твёрдая фаза представлена исключительно зёрнами столбчатого габитуса, которые образуют сростки и друзы. Зёрна не всегда хорошо огранены, что обычно для кристаллизации при высоком пересыщении.

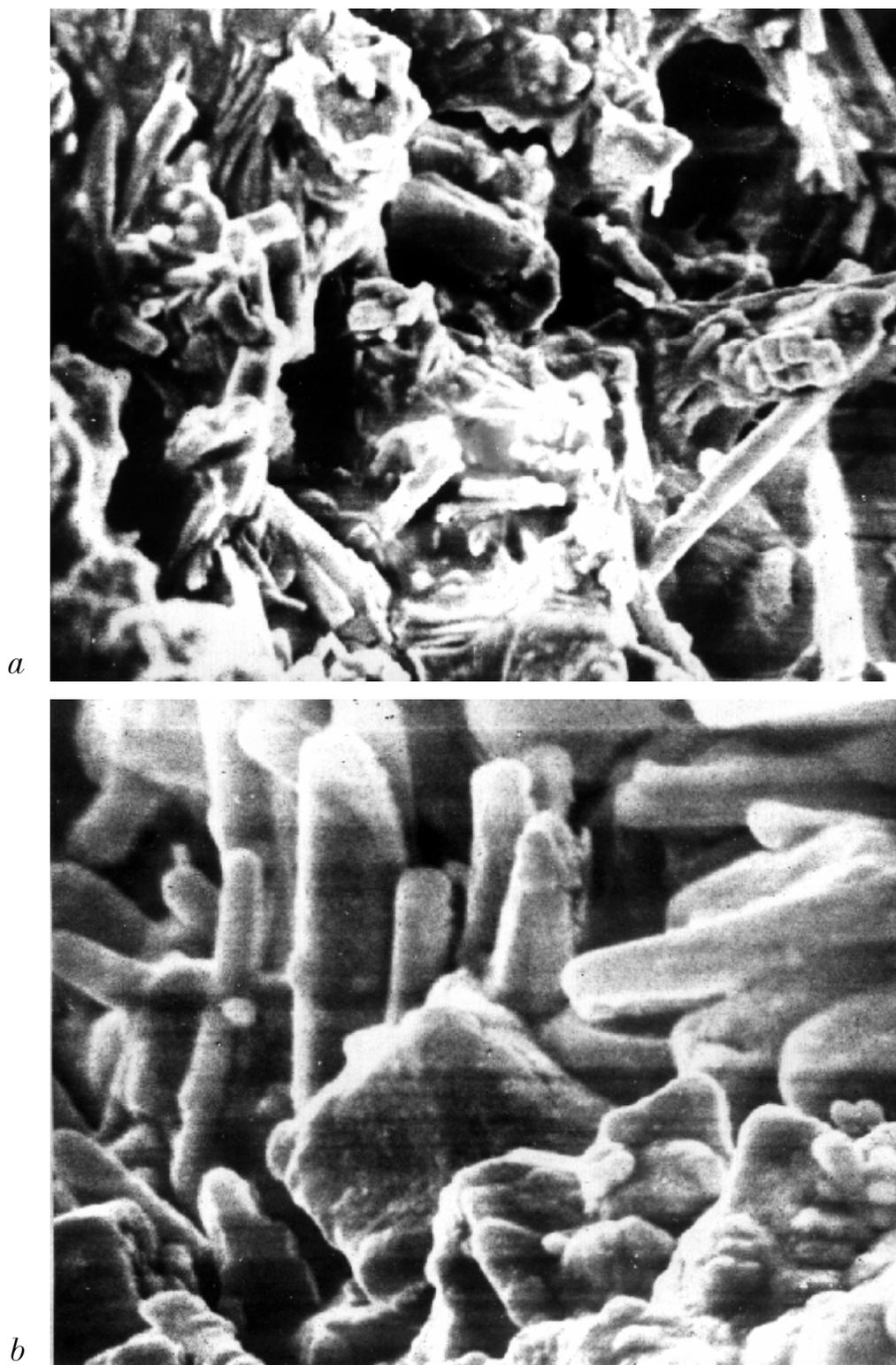


Рис. 3.2.

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

В то же время, их анизометрический габитус и выраженная тенденция к направленному росту с достоверностью указывают на их кристаллическое строение. Микрофотографии структуры твёрдой фазы, образовавшейся в аналогичной системе при $N_m = 0,02$, представлены на рис. 3.3. Характерно наличие хорошо огранённых кристаллов таблитчатого и досковидного габитуса. Однако наряду с кристаллическими частицами в системе присутствуют включения фазы, резко отличающейся по структуре и представленной агрегатами зёрен округлой формы. Округлая форма частиц, очевидно, связанная в изотропией их свойств, позволяет предположить их аморфное строение. Структура твёрдой фазы, образующейся при $N_m = 0,04$, изображена на рис. 3.4. В этом случае частицы с выраженным кристаллическим строением обнаружить в твёрдой фазе не удалось. Однако частицы изометрического габитуса и, предположительно, аморфной структуры наблюдаются отчётливо.

Таким образом, результаты электронно-микроскопического исследования структуры твёрдой фазы позволяет предположить, что немонотонный характер зависимости $S = f(N_m)$ обусловлен тем, что в различных интервалах значений N_m в системе образуются твёрдые фазы различной структуры или их механическая смесь.

Результаты рентгendifрактометрического исследования структуры твёрдых фаз, полученных в тех же условиях, приведены на рис. 3.5. Образец твёрдой фазы, полученный при $N_m = 0,01$ (рис. 3.5, а), имеет ярко выраженную кристаллическую структуру кальцита, что подтверждается наличием на рентгendifрактограмме узких дифракционных рефлексов. Отметим, что рефлекс хорошо разрешены, в частности, заметно разрешение дублета a_1 – a_2 , что указывает на хорошо развитую структуру кристаллических блоков и отсутствие напряжений,



Рис. 3.3.

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

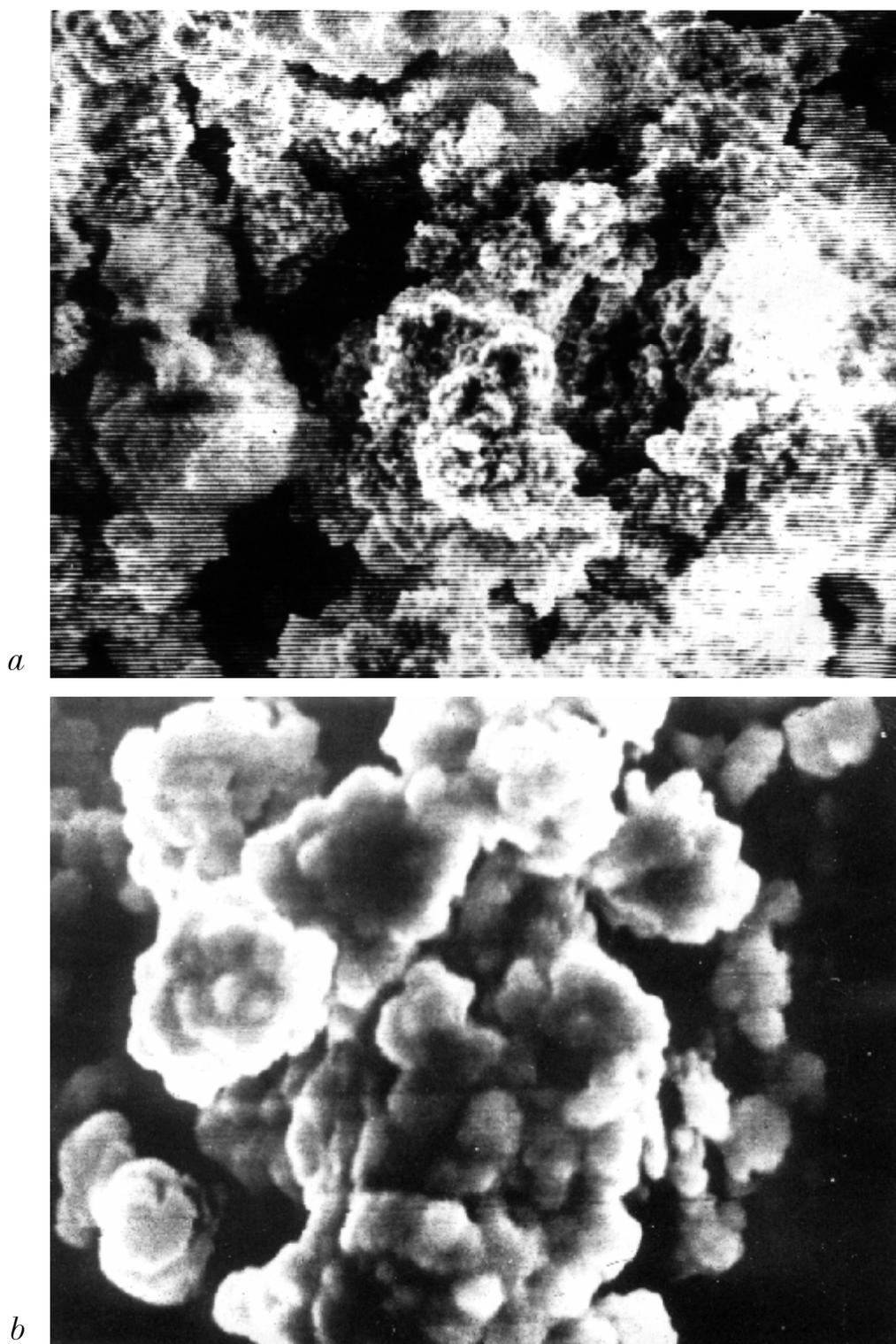


Рис. 3.4.

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

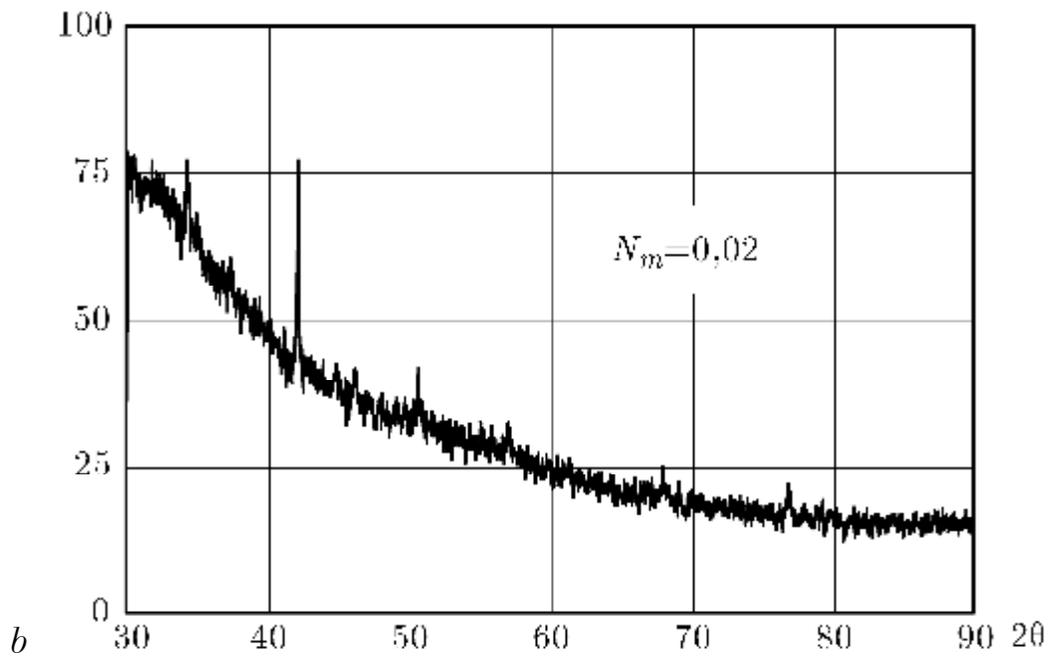
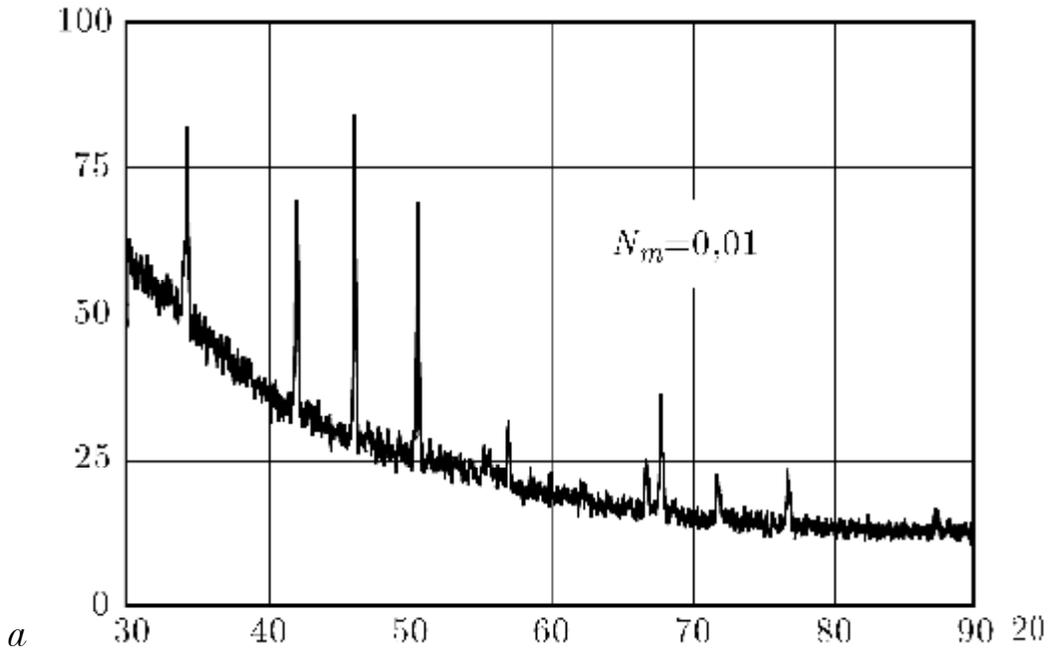


Рис. 3.5.

Рентгendifрактограммы твёрдой фазы, полученной в поликомпонентной системе вода — карбонат кальция — ингибитор при различных значениях мольного соотношения ингибитор:кальций $N_m = 0,01$ (a); $N_m = 0,02$ (b).

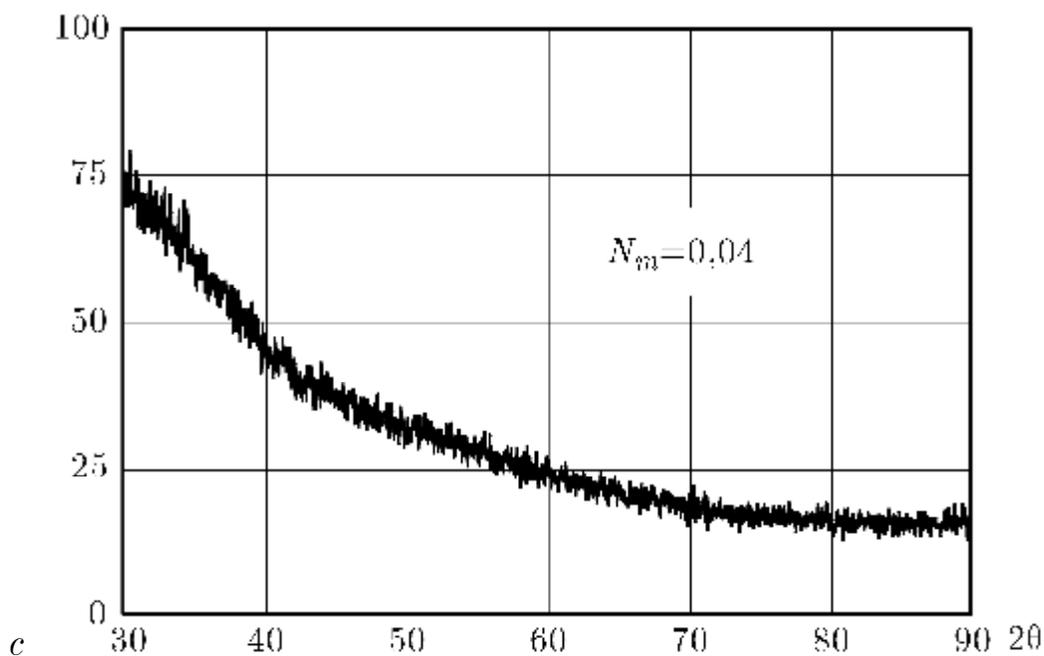


Рис. 3.5 (продолжение).

Рентгендифрактограммы твёрдой фазы, полученной в поликомпонентной системе вода — карбонат кальция — ингибитор при различных значениях мольного соотношения ингибитор:кальций $N_m = 0,04$ (с).

вызванных деформациями и дефектами кристаллической решётки. Рентгендифрактограмма твёрдой фазы, полученной при мольном соотношении $N_m = 0,02$, представлена на рис. 3.5, б. Можно отметить наличие характерных для кальцита рефлексов, выраженных, однако, гораздо слабее, чем в предыдущем случае. Твёрдая фаза, образовавшаяся в системе при $N_m = 0,04$ (рис. 3.5, с), имеет рентгеноаморфную структуру. Это может быть обусловлено как полным отсутствием упорядоченного строения, так и малым размером упорядоченных блоков. Таким образом, результаты исследования дифракции рентгеновских лучей подтверждают вывод о различии строения твёрдых фаз, образующихся при различных значениях мольного соотношения.

3.3. Математическая модель конкурентного образования кристаллической и аморфной фаз

Рассмотрим систему, включающую жидкую фазу \mathbf{L} , представляющую собой раствор состава вода — карбонат кальция — ингибитор, и две находящиеся в контакте с ней фазы \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 (рис. 3.6). Припишем фазе \mathbf{S}_1 кристаллическую структуру кальцита CaCO_3 [89] на основании изложенных выше результатов рентгендифрактометрических исследований. Фазе \mathbf{S}_2 , на основании предположений, содержащихся в работах [30, 38], припишем аморфную структуру соединения с условным химическим составом $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{HCa}_{2,5}$. Относительные сечения фаз \mathbf{L} , \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 обозначим, соответственно, через L , \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 . Очевидно,

$$L + \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 = 1. \quad (3.1)$$

Схема фазовых переходов в рассматриваемой системе может быть представлена в виде

$$\mathbf{S}_1 \in \mathbf{L} \in \mathbf{S}_2.$$

Таким образом, при разработке математической модели будем считать, что фазовые переходы происходят между жидкой фазой и каждой из твёрдых фаз. Возможностью же непосредственного фазового перехода $\mathbf{S}_1 \in \mathbf{S}_2$ пренебрежём из-за незначительной площади непосредст-

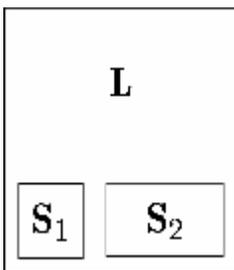


Рис. 3.6.

Расчётная схема системы вода — карбонат кальция — ингибитор. \mathbf{L} — жидкая фаза, \mathbf{S}_1 — кристаллическая твёрдая фаза, \mathbf{S}_2 — аморфная твёрдая фаза.

венного контакта твёрдых фаз и малой скорости процессов в твёрдых фазах по сравнению со скоростью фазовых переходов на границе с жидкой фазой.

Химический состав твёрдых фаз будем считать приблизительно постоянным. При этом заметим, что концентрация ионов ингибитора в фазе \mathbf{S}_1 мала, не равна нулю из-за ряда причин: адсорбции ионов ингибитора на поверхности кристаллических зёрен кальцита; замуровывания адсорбированных частиц ступенями роста; захвата растущим кристаллом фрагментов жидкой фазы. Молярную концентрацию ионов кальция в фазах \mathbf{L} , \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 обозначим, соответственно, через $\mathbf{c}_{\text{Ca,L}}$, $\mathbf{c}_{\text{Ca,S}_1}$ и $\mathbf{c}_{\text{Ca,S}_2}$. Далее, концентрацию карбонат-ионов в соответствующих фазах обозначим через $\mathbf{c}_{\text{CO}_3,\mathbf{L}}$, $\mathbf{c}_{\text{CO}_3,\mathbf{S}_1}$ и $\mathbf{c}_{\text{CO}_3,\mathbf{S}_2}$. Концентрацию ионов ингибитора в фазах \mathbf{L} , \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 обозначим через \mathbf{C}_L , $\mathbf{C}_{\mathbf{S}_1}$ и $\mathbf{C}_{\mathbf{S}_2}$. Концентрации ионов в соответствующих фазах должны удовлетворять условиям электронейтральности каждой фазы

$$\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{z}_{\mathbf{k}} \mathbf{c}_{\mathbf{k},\mu} = 0, \quad (3.2)$$

где $\mathbf{z}_{\mathbf{k}}$ — заряд \mathbf{k} -го иона, $\mu \in \{\mathbf{L}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2\}$. Незначительными нарушениями условий электронейтральности (3.2), возможными в тонком слое на границе раздела фаз, в расчёте материального баланса можно пренебречь.

В отсутствие процессов массопереноса (что соответствует замкнутой системе с мгновенным идеальным перемешиванием) общее число молей ионов кальция в системе единичного объёма составит $N_{\text{Ca}} = \mathbf{L} \mathbf{c}_{\text{Ca,L}} + \mathbf{S}_1 \mathbf{c}_{\text{Ca,S}_1} + \mathbf{S}_2 \mathbf{c}_{\text{Ca,S}_2} = \text{const}$; общее число молей ионов ин-

гибитора составит $N_{Inh} = LC_L + S_1C_{S_1} + S_2C_{S_2} = \text{const}$. Отсюда можно выписать условия материального баланса по ионам кальция

$$\frac{dc_{Ca,L}}{dt}L + \frac{dL}{dt}c_{Ca,L} + \sum_{j \in \{1,2\}} \left(\frac{dS_j}{dt}c_{Ca,S_j} + \frac{dc_{Ca,S_j}}{dt}S_j \right) = 0 \quad (3.3)$$

и по ионам ингибитора

$$\frac{dC_L}{dt}L + \frac{dL}{dt}C_L + \sum_{j \in \{1,2\}} \left(\frac{dS_j}{dt}C_{S_j} + \frac{dC_{S_j}}{dt}S_j \right) = 0. \quad (3.4)$$

Учитывая, что на протяжении всего процесса фазообразования в рассматриваемой системе выполняются условия $S_1 = 1$ и $S_2 = 1$, можно положить

$$L \approx 1 \quad \text{и} \quad \frac{dL}{dt} \approx 0. \quad (3.5)$$

Кроме того, приписывая фазам S_1 и S_2 постоянный химический состав (что допустимо при небольших отклонениях параметров системы от квазиравновесных значений), можно положить

$$\frac{dc_{Ca,S_j}}{dt} \approx 0; \quad \frac{dC_{S_j}}{dt} \approx 0, \quad (3.6)$$

где $j \in \{1,2\}$. С учётом допущений (3.5) и (3.6) условия материального баланса (3.3) и (3.4) можно переписать, соответственно, в виде

$$\frac{dc_{Ca,L}}{dt} + \sum_{j \in \{1,2\}} \frac{dS_j}{dt}c_{Ca,S_j} = 0 \quad (3.7)$$

и

$$\frac{dC_L}{dt} + \sum_{j \in \{1,2\}} \frac{dS_j}{dt}C_{S_j} = 0. \quad (3.8)$$

Равновесие между фазами **L** и **S₁** описывается условием

$$c_{Ca,L} c_{CO_3,L} = P_{CaCO_3}(T). \quad (3.9)$$

Для описания процессов роста и растворения кристаллической фазы **S₁** примем, согласно изложенному в главе 1, уравнение

$$\frac{dS_1}{dt} = \begin{cases} \beta_1 \left| x - \frac{1}{2} \right|^{\frac{4}{3}} \exp(-K_I C_L) \left[\frac{c_{Ca,L} c_{CO_3,L}}{P_{CaCO_3}(T)} \right]^{\frac{1}{2}}, & C_L < C_C, \\ 0, & C_L \geq C_C \end{cases} \quad (3.10)$$

где β_1 — кинетический коэффициент кристаллической фазы, K_I — коэффициент эффективности ингибирования, C_C — критическая концентрация ингибитора в жидкой фазе, при которой рост кристаллической фазы полностью прекращается. Значения K_I и C_C выведены в § 2.1.

Условие равновесия между фазами **L** и **S₂**, согласно литературным данным [5], может быть формально выписано в виде

$$(c_{Ca,L})^{1,5} C_L = P_{S_2}, \quad (3.11)$$

где $P_{S_2} \approx \text{const}$ (в ограниченной области параметров системы). Для скорости роста или растворения аморфной фазы примем приближенное выражение, линейное относительно $[(c_{Ca,L})^{1,5} C_L]^{1/2,5}$:

$$\frac{dS_2}{dt} = \beta_2 \left[\frac{(c_{Ca,L})^{1,5} C_L}{P_{S_2}} \right]^{\frac{1}{2,5}} - \begin{cases} \beta_3 (C_L - c_{Ca,L}), & C_L \geq c_{Ca,L} \\ 0, & C_L < c_{Ca,L} \end{cases} \quad (3.12)$$

где β_2, β_3 — коэффициенты скорости роста и растворения аморфной фазы. Последний член в выражении (3.12) учитывает описанную в литературе [30] возможность образования растворимого кальциевого комплекса ингибитора при их эквимольном взаимодействии, что при $C_L > c_{Ca,L}$ приводит к выщелачиванию кальция из аморфной фазы и полному либо частичному растворению последней. Вследствие этого при $C_L > c_{Ca,L}$ в выражении (3.12) решающую роль играет последний член, и знак dS_2/dt всегда отрицателен.

Отметим, что если выражение (3.10), описывающее кинетику роста и растворения кристалла в окрестности состояния равновесия, выписано с учётом физических моделей кристаллизации, разработанных в главе 1, то выражение (3.12) учитывает лишь общий характер зависимости $dS_2/dt = f(c_{Ca,L}, C_L)$, и не отражает природы процессов фазообразования. Это объясняется отсутствием достоверных сведений о строении и механизме образования аморфной фазы S_2 .

Уравнения (3.7), (3.8), (3.10) и (3.12) образуют замкнутую систему обыкновенных дифференциальных уравнений четвёртого порядка. Соображения физического смысла требуют присоединить к этой системе ограничения

$$S_1 \geq 0, \quad S_2 \geq 0, \quad c_{Ca,L} \geq 0, \quad C_L \geq 0, \quad c_{Ca,S_j} \geq 0, \quad C_{S_j} \geq 0, \quad (3.13)$$

где $j \in \{1, 2\}$.

Чтобы сформулировать задачу Коши для системы уравнений (3.7), (3.8), (3.10) и (3.12) с ограничениями (3.13), необходимо задать начальные условия

$$c_{Ca,L}|_{t=0} = c_{Ca}, \quad C_L|_{t=0} = C, \quad S_1|_{t=0} = 0, \quad S_2|_{t=0} = 0. \quad (3.14)$$

Система уравнений (3.7), (3.8), (3.10) и (3.12) с ограничениями (3.13) и начальными условиями (3.14) представляет собой математическую модель конкурентного образования кристаллической и аморфной фаз в присутствии ингибитора роста кристаллов.

Параметры математической модели для проведения расчётов были приняты по литературным данным (табл. 3.2), причём в необходимых случаях преобразованы в систему единиц СИ.

Для компьютерного моделирования процесса конкурентного фазообразования с помощью описанной выше математической модели использовалась ПЭВМ Pentium 4 и пакет прикладных программ Maple 9. Численное интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений проводилось методом Рунге—Кутта с автоматическим выбором шага по критерию заданной относительной погрешности $\varepsilon \leq 10^{-3}$ в интервале времени от 0 до 180000 с.

Таблица 3.2

Параметры математической модели,
принятые по литературным данным

Обозначение	Принятое значение	Литература
γ	$5,35 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$	[90, 97]
v_m	$61,31 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$	[89]
K_A	$2,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}$	[32]
f	$13,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$	[31]
P_{CaCO_3}	$1,2 \cdot 10^{-3} (\text{моль/м}^3)^2$	[88]
P_{S_2}	$15,5 (\text{моль/м}^3)^{2,5}$	[30]

В качестве подгоночных параметров, подлежащих уточнению в результате расчётов по критерию наилучшего согласия результатов моделирования с экспериментальными данными, были оставлены кинетические коэффициенты β_1 , β_2 и β_3 . В качестве критерия наилучшего согласия модели с экспериментальными данными рассматривалась суммарная квадратичная невязка $\zeta = \sum (\mathbf{S}_{\text{EXP}} - \mathbf{S}_{\text{CAL}})^2$, где \mathbf{S}_{EXP} — экспериментальные значения относительного сечения твёрдой фазы (табл. 1); \mathbf{S}_{CAL} — значения относительного сечения твёрдой фазы, вычисленные для тех же условий с использованием модели; суммирование ведётся по всем экспериментальным точкам. В качестве оценок значений параметров β_1 , β_2 и β_3 принималась тройка чисел, доставляющая минимум квадратичной невязки ζ . Исходя из результатов эксперимента, приведённых в § 3.2, полученные значения составили $\beta_1 \approx 10^{-9}$, $\beta_2 \approx 3,16 \cdot 10^{-14}$ (моль/м³)^{-7/2} и $\beta_3 \approx 10^{-6}$ моль/м³.

3.4. Результаты математического моделирования и их сравнение с экспериментальными данными

Результаты моделирования кинетики конкурентного фазообразования в системе вода — карбонат кальция — ингибитор при начальной концентрации ионов кальция $c_{\text{Ca}} = 16$ моль/м³ и различных значениях концентрации ингибитора \mathbf{C} и, соответственно, \mathbf{N}_m , графически представлены на рис. 3.7. Полученные компьютерной обработкой математической модели значения относительных сечений твёрдых фаз как функции времени и параметров задачи варьируют в широких пределах. Поэтому для большего удобства графической интерпретации и взаим-

ного сопоставления результаты моделирования представлены не сечениями твёрдых фаз $S_1(t)$, $S_2(t)$ и концентрациями $c_{Ca,L}(t)$, $C_L(t)$, а соответствующими коэффициентами распределения:

$$\begin{aligned} \nu_{Ca,1}(t) &= \frac{S_1(t)c_{Ca,S_1}}{c_{Ca}}, \quad \nu_{Ca,2}(t) = \frac{S_2(t)c_{Ca,S_2}}{c_{Ca}}, \\ \nu_{Ca}(t) &= \frac{c_{Ca,L}(t)}{c_{Ca}}, \quad \nu_I(t) = \frac{C_L(t)}{C}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

При малой дозировке ингибитора $C = 0,016$ моль/м³, что соответствует $N_m = 0,001$, как видно из рис. 3.7, *a*, идёт процесс роста кристаллической твёрдой фазы с постепенной релаксацией системы к состоянию равновесия. В малый начальный период времени в системе образуется небольшое количество аморфной твёрдой фазы, что обусловлено взаимодействием ионов кальция с ионами ингибитора. Приблизительно через 200 с после начала процесса концентрация ионов кальция в жидкой фазе вследствие процесса кристаллизации карбоната кальция снижается настолько, что аморфная твёрдая фаза оказывается термодинамически неустойчивой. Вследствие этого аморфная фаза полностью растворяется. Временному интервалу существования аморфной твёрдой фазы соответствует «провал» концентрации ионов ингибитора в жидкой фазе, так как заметная часть ионов ингибитора захватывается аморфной фазой.

При более высокой начальной концентрации ионов ингибитора $C = 0,048$ моль/м³, что соответствует $N_m = 0,003$, как видно из рис. 3.7, *b*, характер динамических процессов в подсистеме жидкая фаза — аморфная твёрдая фаза существенно не меняется. Можно отметить лишь бóльшую (около 300 с) продолжительность существования аморфной твёрдой фазы. Однако характер процессов в подсистеме

жидкая фаза — кристалл претерпевает существенные изменения. Начальная концентрация ионов ингибитора достаточна для того, чтобы полностью подавить образование кристаллической фазы карбоната кальция. Но из-за «провала» концентрации ионов ингибитора в период существования аморфной фазы происходит рост кристаллов кальцита. После падения концентрации ионов кальция происходит растворение аморфной фазы и почти полное восстановление исходной концентрации ионов ингибитора (количество частиц ингибитора, удерживаемых на поверхности кристаллических зёрен кальцита, мало по сравнению с содержанием ионов ингибитора в аморфной твёрдой фазе), фазовые переходы на границе жидкая фаза — кристалл оказываются заторможенными, вследствие чего кристаллическая фаза в системе оказывается «законсервированной».

Дальнейшее увеличение начальной концентрации ионов ингибитора до величины $C = 0,16$ моль/м³, что соответствует $N_m = 0,01$ (рис. 3.7, *c*), приводит к возникновению в системе, наряду с кристаллической, термодинамически устойчивой аморфной твёрдой фазы. Вместе с тем, суммарное содержание кальция в твёрдых фазах (и, следовательно, суммарное сечение твёрдых фаз) оказывается меньше, чем в случае $C = 0,048$ моль/м³. При увеличении начальной концентрации ионов ингибитора до $C = 0,21$ моль/м³ ($N_m = 0,013$) суммарное содержание ионов кальция в твёрдых фазах остаётся приблизительно постоянным, но вместе с тем наблюдается (рис. 3.7, *d*) перераспределение ионов кальция между кристаллической и аморфной фазами в сторону большего содержания ионов кальция в аморфной фазе.

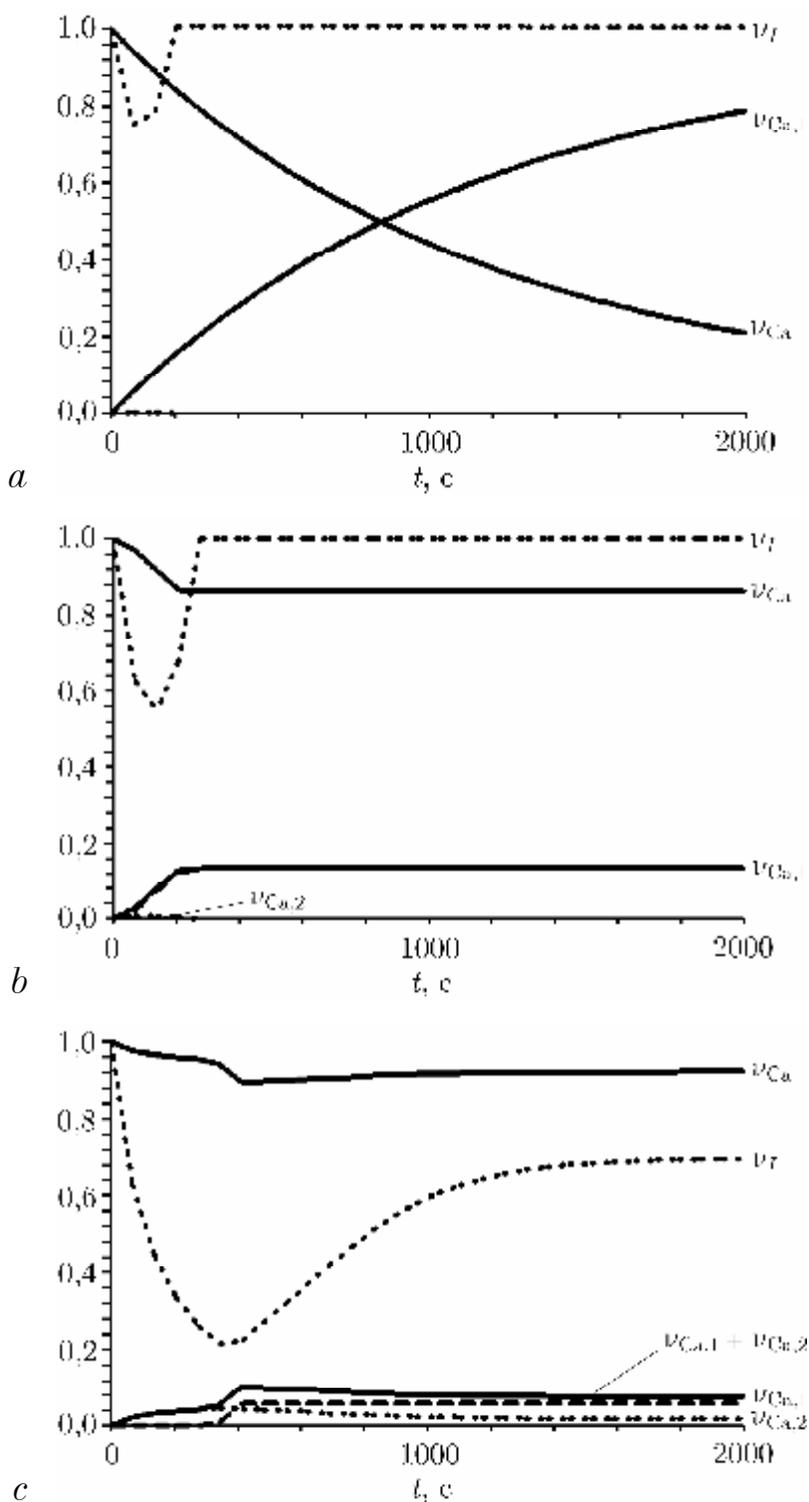


Рис. 3.7.

Результаты моделирования кинетики конкурентного фазообразования при начальной концентрации кальция $c_{Ca} = 16$ моль/м³.

a — $C = 0,016$ моль/м³, $N_m = 0,001$;

b — $C = 0,048$ моль/м³, $N_m = 0,003$;

c — $C = 0,01$ моль/м³, $N_m = 0,01$.

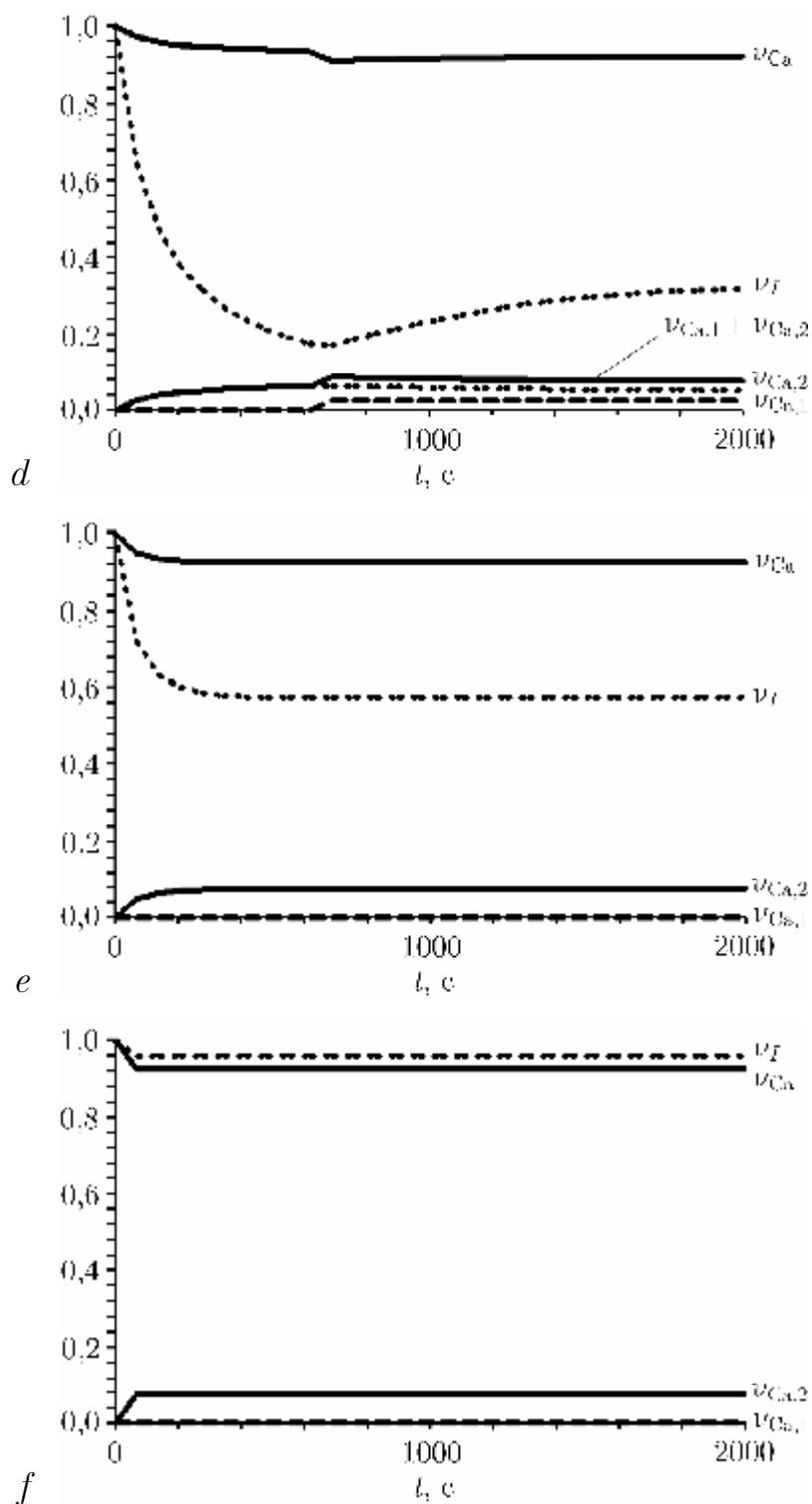


Рис. 3.7 (продолжение).

Результаты моделирования кинетики конкурентного фазообразования при начальной концентрации кальция $c_{Ca} = 16$ моль/м³.

$d - C = 0,21$ моль/м³, $N_m = 0,013$;

$e - C = 0,48$ моль/м³, $N_m = 0,03$;

$f - C = 4,8$ моль/м³, $N_m = 0,3$.

При ещё более высоких значениях начальной концентрации ионов ингибитора кристаллическая фаза в системе практически не образуется. Так, на рис. 3.7, *e*, представлены результаты моделирования динамических процессов в системе при $C = 0,48$ моль/м³, что соответствует $N_m = 0,03$. Видно, что в системе быстро устанавливается равновесие между жидкой и аморфной твёрдой фазами. Характер этого процесса не претерпевает существенных изменений и при более высоких значениях начальной концентрации ионов ингибитора (например, $N_m = 0,3$, рис. 3.7, *f*), вплоть до значений $N_m : 1$, при которых происходит полное растворение твёрдых фаз в результате образования растворимого комплексного соединения между ионами кальция и ионами ингибитора. Однако столь высокие концентрации ионов ингибитора не находят применения на практике.

Анализируя характер процессов фазообразования в системах с различным химическим составом, можно сделать вывод, что присутствие в системе ингибитора тормозит процессы как роста, так и разрушения кристаллов карбоната кальция. Вследствие этого стационарные сечения фаз, устанавливающиеся после завершения процессов активного фазообразования, представляют собой результат последовательно-параллельного протекания целого ряда физико-химических процессов как в подсистеме жидкая фаза — аморфная твёрдая фаза, так и в подсистеме жидкая фаза — кристалл. Важную роль в процессе формирования твёрдых фаз играет временная последовательность роста аморфной и кристаллической фазы и соответствующие причинно-следственные связи, обусловленные взаимным влиянием роста аморфной и кристаллической фаз друг на друга через посредство концентраций компонентов жидкой фазы.

С практической точки зрения, для задач защиты технологического оборудования от обрастания осадками кристаллов, наибольший интерес представляют стационарные квазиравновесные сечения кристаллической и аморфной фаз. Для выяснения этих сечений в рассматриваемой системе было проведено исследование стационарных состояний системы при различных значениях начальной концентрации ионов кальция c_{Ca} и ионов ингибитора C . Результаты моделирования представлены в графическом виде на рис. 3.8, где для различных значений c_{Ca} приведены графики сечений твёрдых фаз S_1 и S_2 как функции мольного соотношения ингибитор — кальций N_m .

Можно видеть, что при всех значениях начальной концентрации ионов кальция в системе зависимость суммарного сечения твёрдых фаз $S = S_1 + S_2$ имеет бимодальный характер, что в целом подтверждает качественные данные о немонотонном характере зависимости $S = f(N_m)$, приведённые в работах [37, 38]. При этом максимум S в области малых значений N_m обусловлен образованием кристаллической фазы из-за недостаточного ингибирования кристаллизации. Минимум S объясняется эффективным ингибированием кристаллизации в этой области значений N_m , в то же время аморфная твёрдая фаза термодинамически неустойчива из-за невысокой концентрации ионов кальция и ингибитора в жидкой фазе. Максимум S в области более высоких значений N_m объясняется термодинамической устойчивостью аморфной фазы в этой области значений концентрации ионов ингибитора. При дальнейшем повышении концентрации ионов ингибитора равновесие смещается в сторону растворения аморфной твёрдой фазы за счёт образования растворимого соединения ионов кальция с ионами ингибитора.

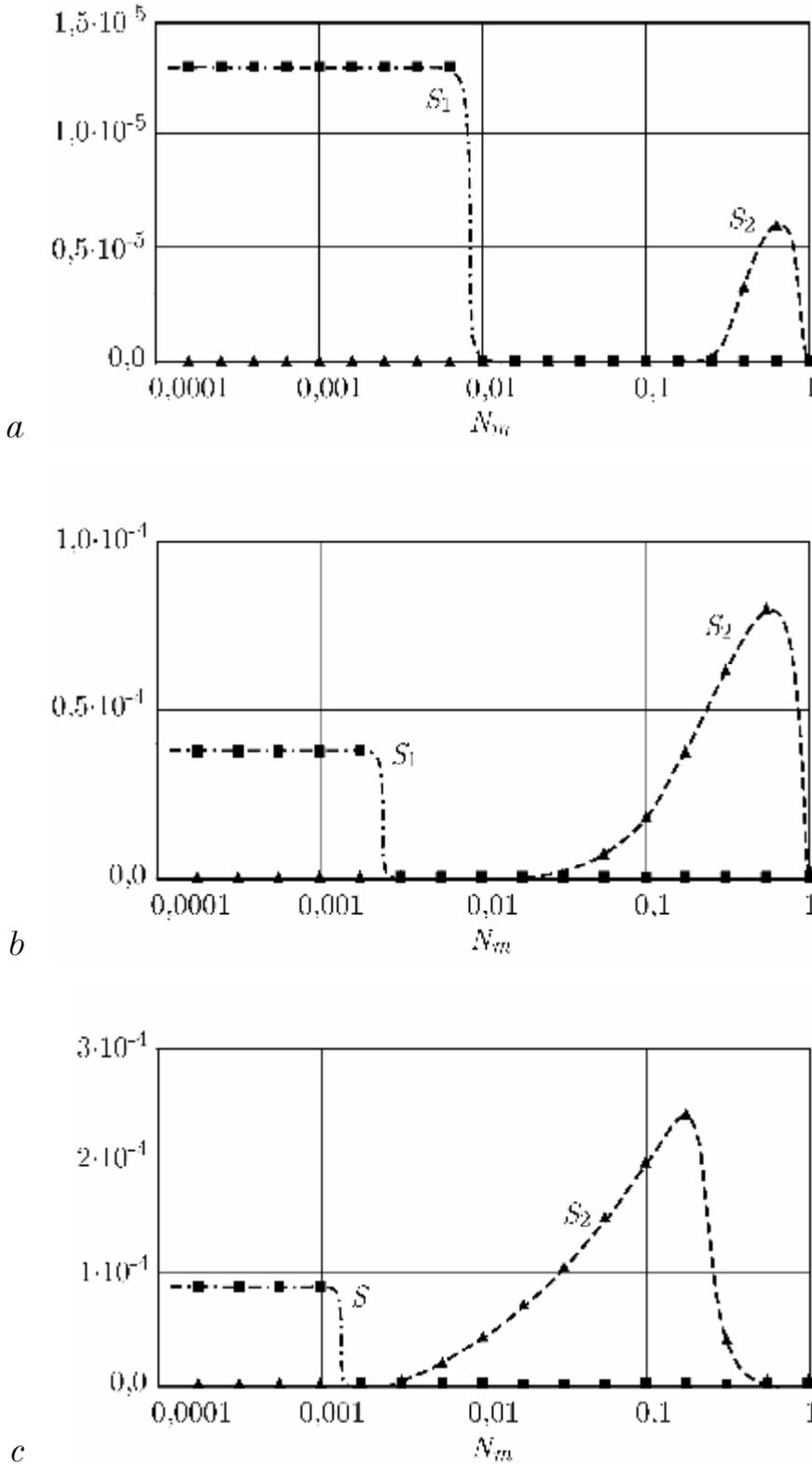


Рис. 3.8.

Результаты моделирования фазовых равновесий в системе при различных значениях начальной концентрации кальция C_{Ca} :

a — 1,0 моль/м³; b — 2,0 моль/м³; c — 5,0 моль/м³.

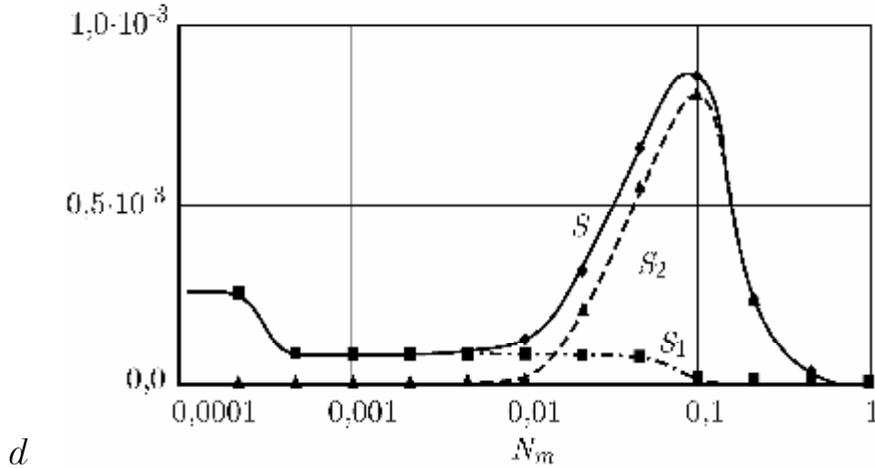


Рис. 3.8 (продолжение).

Результаты моделирования фазовых равновесий в системе при различных значениях начальной концентрации кальция c_{Ca} : d — $25,0$ моль/м³.

Наибольшее значение для практики имеет область значений N_m , в которой значение S минимально или близко к минимальному, так как этим обеспечивается наименьшая величина солеотложений в системе. Рассматривая рис. 3.8, a — c , можно отметить, что при небольших значениях начальной концентрации ионов кальция (до 5 моль/м³, что соответствует жёсткости не более 10 мг-экв/дм³) минимальное значение сечения твёрдой фазы S равно нулю. Это свидетельствует о том, что в этих случаях возможно полное ингибирование процесса солеотложения. Вместе с тем, необходимо отметить, что по мере повышения начальной концентрации ионов кальция от 1 до 5 моль/м³ как нижняя, так и верхняя граница множества значений N_m , в котором $S = 0$, уменьшаются. При этом уменьшается также и мера этого множества, которая при $c_{Ca} = 5,0$ моль/м³ становится близкой к нулю, то есть интервал оптимальных значений N_m стягивается в точку. При бóльших значениях начальной концентрации ионов кальция минимальное зна-

чение сечения твёрдой фазы больше нуля, то есть полное ингибирование солеотложения в этом случае невозможно (рис. 3.8, *d*).

Можно сделать вывод, что применение ингибиторов рассматриваемого типа для защиты технологического оборудования от обрастания кристаллическими осадками является эффективным только в ограниченной области концентраций солей щёлочноземельных металлов. При этом по мере повышения концентрации солей щёлочноземельных металлов интервал значений концентрации ингибитора $C_{0-} \text{—} KC_{0+}$, в котором образование твёрдой фазы оказывается невозможным, сужается. Следовательно, дозирование ингибитора для защиты технологического оборудования от обрастания должно быть тем более точным, чем выше концентрация солей щёлочноземельных металлов в растворе.

Было проведено также математическое моделирование состояний равновесия в системе с химическим составом, использованным при проведении экспериментальных исследований, описанных в §§ 3.1—3.2. Результаты моделирования и экспериментально полученные данные графически совмещены на рис. 3.9. Общий характер результатов моделирования близок к результатам моделирования при $c_{Ca} = 25 \text{ моль/м}^3$. Можно отметить, что согласие результатов математического моделирования с результатами эксперимента неплохое. Имеющиеся расхождения могут быть объяснены недостаточным количеством экспериментальных данных, использованных при определении подгоночных параметров математической модели, а также, возможно, ограниченной точностью литературных данных, на основании которых были приняты параметры математической модели.

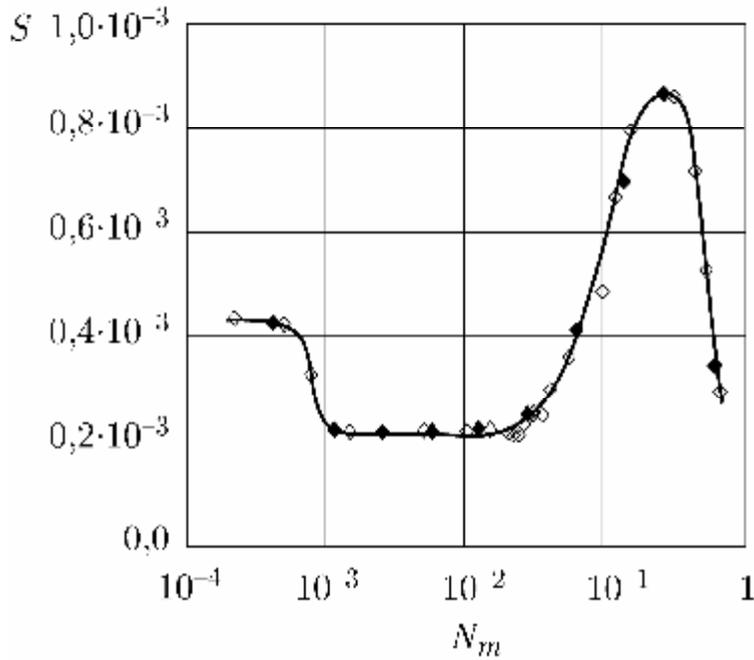


Рис. 3.9.

Совмещение экспериментальных данных, полученных в § 3.2 (○) с результатами моделирования при условиях, соответствующих условиям экспериментов (◐).

Выводы по главе 3

1. Получены экспериментальные данные по образованию твёрдых фаз в системе вода — карбонат кальция — ингибитор. Экспериментально подтверждён немонотонный характер зависимости стационарного относительного сечения твёрдой фазы от концентрации ингибитора в системе.
2. Показано, что твёрдые фазы, образующиеся в системе вода — карбонат кальция — ингибитор при различных значениях мольного соотношения ингибитор:кальций, имеют различную структуру.
3. На основании теоретических представлений о механизме ингибирования роста кристаллов, развитых в главе 2, и полученных экспериментальных данных, разработана математическая модель конкурентного фазообразования в системе вода — соль щёлочнозе-

мельного металла — ингибитор, согласующаяся с экспериментальными данными.

4. Показано, что немонотонный характер зависимости сечения твёрдых фаз от концентрации ингибитора объясняется, как результат последовательно-параллельного протекания ряда физико-химических процессов как в подсистеме жидкая фаза — аморфная твёрдая фаза, так и в подсистеме жидкая фаза — кристалл. При этом важна временная последовательность роста аморфной и кристаллической фазы и соответствующие причинно-следственные связи, обусловленные взаимным влиянием роста аморфной и кристаллической фаз друг на друга через посредство концентраций компонентов жидкой фазы.
5. 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. При этом дозирование ингибитора для защиты технологического оборудования от обрастания должно быть тем более точным, чем выше концентрация солей щёлочноземельных металлов в растворе.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ЗАЩИТЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ ОБРАСТАНИЯ КРИСТАЛЛАМИ

4.1. Устойчивость концентрационных режимов ингибиторной обработки воды к возмущениям дозирования ингибитора

Как показал проведённый в § 1.3 анализ литературы, все технические решения по обработке воды ингибиторами роста кристаллов сводятся к установке на трубопровод подпиточной (питательной) воды дозирующего устройства. Задача этого устройства — обеспечить подачу в поток воды раствора ингибитора с концентрацией C_V . Тогда концентрация ингибитора в подпиточной (питательной) воде составит

$$C = C_V q''/q, \quad (4.1)$$

где q'' — объёмный расход рабочего раствора ингибитора, q — объёмный расход подпиточной (питательной) воды в тех же единицах.

Примеры технологических схем ингибиторной обработки воды показаны на рис. 4.1. На рис. 4.1, а показана схема, обеспечивающая ингибиторную обработку воды против обрастания кристаллами паровой котельной установки низкого давления. Здесь исходная вода проходит через дозирующее устройство 2, которое подаёт в поток воды рабочий раствор ингибитора. Затем питательный насос 4 подаёт воду, содержащую ингибитор в концентрации C , в паровой котёл низкого давления 5. Пар отделяется от уносимой в виде брызг котловой воды в сепараторе 6, после чего проходит через пароперегреватель 7 и подаётся потребителям. Вода, отделённая в сепараторе, содержит ингибитор в такой же концентрации, в которой его содержит

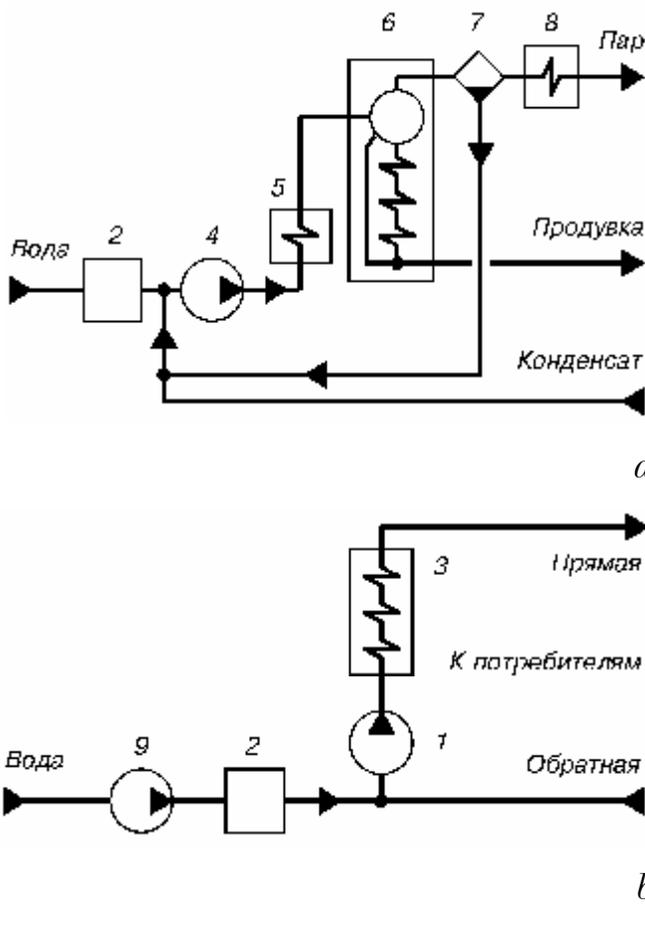


Рис. 4.1. Технологические схемы обработки воды-теплоносителя в теплотехнических системах ингибиторами роста ионных кристаллов:

a — паровая котельная установка;

b — система теплоснабжения (отопления).

1 — сетевой насос;

2 — устройство дозирования ингибитора;

3 — водогрейный котёл или бойлер;

4 — питательный насос;

5 — экономайзер;

6 — паровой котёл барабанного типа;

7 — сепаратор;

8 — пароперегреватель

вода в барабане котла. Поэтому она не нуждается в обработке ингибитором и может быть подана во всасывающий трубопровод питательного насоса, минуя дозирующее устройство. Пар, отдаваемый потребителям, не содержит ингибитора. Следовательно, возвратный конденсат также не содержит ингибитора. Так как конденсат практически не содержит солей жёсткости, возврат конденсата в паровой котёл не требует введения дополнительного количества ингибитора. Поэтому возвратный конденсат подан во всасывающий трубопровод питательного насоса, минуя дозирующее устройство. Ингибитор, введённый в паровой котёл, выводится с продувкой парового котла вместе с солями жёсткости. На рис. 4.1, *b* показана схема ингибиторной обработки воды для защиты от обрастания отложениями солей щёлочноземельных металлов системы

теплоснабжения. Дозирующее устройство 2 включено в нагнетательный трубопровод подпиточного насоса 9. Вода, содержащая ингибитор в концентрации C , поступает в замкнутую тепловую сеть, включающую сетевой насос 1 и сетевой подогреватель или водогрейный котёл 3. Дозирование ингибитора предотвращает солеотложение во всей системе, включая сетевой насос, сетевой подогреватель или водогрейный котёл и все сетевые трубопроводы. Ингибитор и соли щёлочноземельных металлов выводятся из системы с утечками сетевой воды.

Если заданная концентрация ингибитора составляет C_0 , то дозирующее устройство должно обеспечить подачу рабочего раствора ингибитора с объёмным расходом

$$q_0'' = C_0 q / C_V . \quad (4.2)$$

Очевидно, что в любом дозирующем устройстве возникают отклонения $\Delta q''$ от заданного расхода q_0'' , которые приводят к отклонениям ΔC_{IN} концентрации ингибитора в точке его ввода от заданного значения C_0 . Относительную величину этих отклонений обозначим через $x(t)$:

$$x(t) = \Delta q'' / q_0'' = \Delta C_{IN} / C_0 . \quad (4.3)$$

Рассмотрим следующий вопрос: какова величина отклонения ΔC_{OUT} концентрации ингибитора от заданного значения C_0 в произвольной точке системы, в частности, у потребителя? Искомую величину обозначим через $y(t)$:

$$y(t) = \Delta C_{OUT} / C_0 . \quad (4.4)$$

Решение поставленной задачи может быть найдено следующим простым способом. Представим себе упрощённую модель рассматриваемой теплотехнической системы, составленную из заполненных цир-

кулирующей водой объёмных элементов двух типов: трубопроводов и резервуаров.

Вначале рассмотрим фрагмент теплотехнической системы, представляющий собой трубопровод, а более конкретно — участок круглой цилиндрической трубы длиной L . Средняя линейная скорость среды на расстоянии r от оси цилиндрической трубы составляет [98]

$$w = \frac{Q}{\pi R^2} \frac{n+2}{n} \left(1 - \frac{r^n}{R^n}\right), \quad (4.5)$$

где Q — расход среды; R — радиус трубы; n — показатель, зависящий от гидродинамического режима. В ламинарном режиме $n = 2$. В турбулентном режиме $n > 2$. В связи с оценочным характером проводимого расчёта воспользуемся значением $n = 2$, характерным для ламинарного режима, так как в случае турбулентного режима перемешивание будет не хуже, чем при ламинарном, и, следовательно, оцениваемая величина $y(t)$ не будет превосходить вычисленной для ламинарного режима. В этом простейшем случае выражение (4.5) примет вид

$$w = 2Q \left(1 - r^2/R^2\right) / \pi R^2. \quad (4.6)$$

Рассмотрим участок трубы (рис. 4.1). Пусть в момент времени $t = 0$ в левом конце трубы концентрация ингибитора претерпевает возмущение $x(t)$, которое, для определённости, положим равным $x(t) = u(t) = D^{-1}\delta(t)$, где $\delta(t)$ — δ -функция Дирака [99], D — оператор дифференцирования. В правом конце трубы среднее по сечению трубы возмущение концентрации ингибитора $y(t)$ составит

$$y(t) = \begin{cases} 0, & t < L\pi R^2/2Q \\ r'^2/R^2, & t \geq L\pi R^2/2Q \end{cases}, \quad (4.7)$$

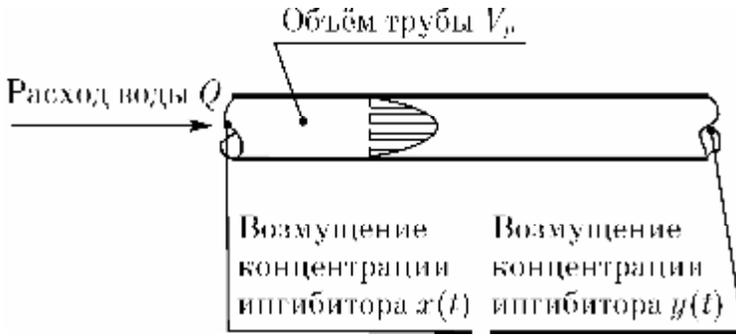


Рис. 4.1.

К расчёту распространения концентрационного возмущения в участке трубопровода

где r' — радиус «концентрационного пятна ингибитора» в правом сечении трубы. Решая уравнение (4.6) относительно r и подставляя полученное решение в формулу (4.7), а также замечая, что произведение $L\pi R^2$ есть внутренний объём трубы V_P , получим:

$$y(t) = \begin{cases} 0, & t < V_P/2Q \\ \left[1 - V_P^2/4Q^2t^2\right], & t \geq V_P/2Q \end{cases} \quad (4.8)$$

Вспомнив, что решение (4.8) получено для поставленной проблемы как реакция на возмущение вида $D^{-1}\delta(t)$, подействуем на (4.8) оператором D и получим функцию Грина рассматриваемого трубопровода

$$G_P(t) = \begin{cases} 0, & t < V_P/2Q \\ V_P^3/2Q^3t^3, & t \geq V_P/2Q \end{cases} \quad (4.9)$$

Используя преобразование Фурье, получим также выражение для функции Грина участка трубопровода в частотном представлении:

$$\hat{G}_P(\omega) = \left(1 - \frac{V_P i \omega}{2Q}\right) \exp\left(-\frac{V_P i \omega}{2Q}\right) - \frac{V_P^2 \omega^2}{4Q^2} E_1\left(\frac{V_P i \omega}{2Q}\right), \quad (4.10)$$

где $E_1(s) = \int_s^\infty \frac{\exp(-\sigma)}{\sigma} d\sigma$ — интегральная показательная функция [100].

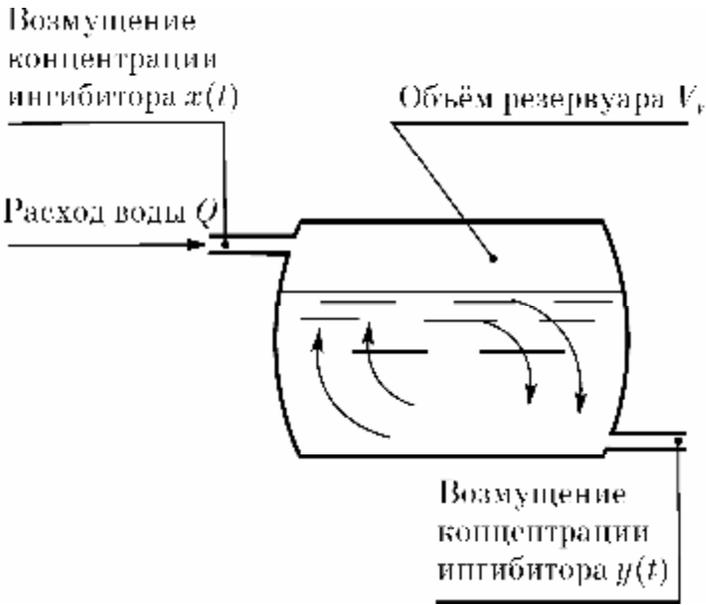


Рис. 4.2.

К расчёту распространения концентрационного возмущения в резервуаре

Рассмотрим теперь резервуар с объёмом V_V (рис. 4.2). Пусть концентрация ингибитора во входном патрубке претерпевает возмущение $x(t)$. Если принять, как упрощение, что в резервуаре происходит идеальное перемешивание, то для возмущения концентрации ингибитора $y(t)$ в выходном патрубке справедливо уравнение

$$\frac{dy}{dt} = [x(t) - y(t)] \frac{Q}{V_V}. \quad (4.11)$$

Подставляя в уравнение (4.11) $x(t) = \delta(t)$, легко непосредственно найти функцию Грина для резервуара во временном представлении

$$G_V(t) = \exp(-tQ/V_V) \quad (4.12)$$

и в частотном представлении

$$\hat{G}_V(\omega) = (1 + i\omega V_V/Q)^{-1}. \quad (4.13)$$

Полученные выражения для функций Грина элементов системы дают возможность выписать функцию Грина любой теплотехнической системы. При этом для последовательно соединённых элементов функ-

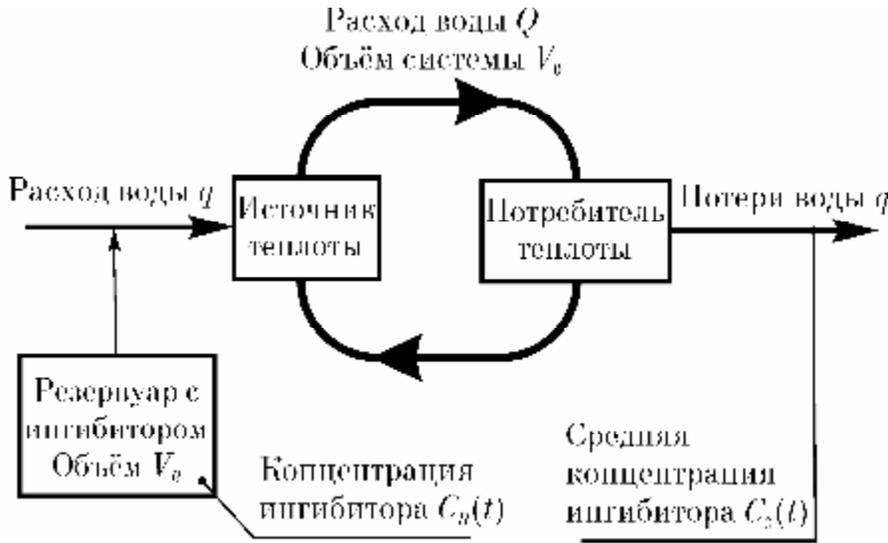


Рис. 4.3.

К расчёту рас-
пространения
концентрацион-
ного возмущения
в циркуляцион-
ной системе те-
плоснабжения

ции Грина в частотном представлении перемножаются, а для параллельно соединённых элементов — суммируются. Закольцованные системы должны, кроме того, удовлетворять уравнениям материального баланса по ингибитору для каждого контура.

В качестве простого, но типичного примера рассмотрим циркуляционную систему теплоснабжения, работающую на одного потребителя (рис. 4.3). Расход воды в прямом (и, приблизительно, в обратном) трубопроводе равен Q . Потребитель имеет утечку воды q и, соответственно, система имеет подпитку водой в количестве q ($q = Q$), в которую вводят раствор ингибитора с концентрацией C_R из резервуара объёмом V_R в количестве q'' . Соответственно, период заполнения резервуара раствором ингибитора составляет

$$T = V_R/q'' = V_R C_R / V_0 C_0 \xi, \quad (4.14)$$

где V_0 — водный объём системы теплоснабжения, C_0 — средняя концентрация ингибитора в системе, ξ — относительный расход воды на подпитку, принимаемый, согласно [101], равным $0,0075 \text{ час}^{-1}$. Величина q'' претерпевает возмущения от заданного, согласно (4.2), значения

q_0'' , которые мы обозначим $\mathbf{x}(t) = (q'' - q_0'')/q_0''$. Величина и характер этих отклонений неизвестны. Предположим, что функция $\mathbf{x}(t)$ периодична с периодом T . При этом, так как в конце каждого периода T дозирование можно проверить и подрегулировать по условию (4.14), выполняется условие

$$\frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{x}(t) dt = 0. \quad (4.15)$$

Зададимся в отношении $\mathbf{x}(t)$ худшим из возможных предположений, а именно, положим

$$\mathbf{x}(t) = T \sum_{k=0}^{\infty} \delta(t - kT) - 1. \quad (4.16)$$

Выражение (4.16) соответствует случаю предельно возможной неравномерности дозирования; его квадрат даже неинтегрируем на числовой прямой. Вместе с тем, оно удовлетворяет условию (4.15). Частотное представление выражения (4.16) очень простое:

$$\hat{\mathbf{x}}(\omega) = T. \quad (4.17)$$

Отыщем теперь функцию Грина рассматриваемой системы теплоснабжения. «Рассечём» контур в произвольном месте, скажем, у потребителя, и запишем уравнение материального баланса (потерями воды у потребителя $q = Q$ пренебрегаем):

$$\underbrace{[q\hat{\mathbf{x}}(\omega) + Q\hat{\mathbf{y}}(\omega)\hat{\mathbf{G}}_P(\omega)]\hat{\mathbf{G}}_S(\omega)}_{\substack{\text{ПРИШЛО К ПОТРЕБИТЕЛЮ} \\ \text{ПО ПРЯМОМУ ТРУБОПРОВОДУ}}} = \underbrace{Q\hat{\mathbf{y}}(\omega)}_{\substack{\text{УШЛО ОТ ПОТРЕБИТЕЛЯ} \\ \text{ПО ОБРАТНОМУ ТРУБОПРОВОДУ}}}. \quad (4.18)$$

Исходя из уравнения (4.18), легко получить выражение для функции Грина системы в целом:

$$\hat{\mathbf{G}}_S(\omega) = \frac{\hat{\mathbf{y}}(\omega)}{\hat{\mathbf{x}}(\omega)} = \frac{q}{Q} \frac{\hat{\mathbf{G}}_P(\omega)}{1 - [\hat{\mathbf{G}}_P(\omega)]^2}. \quad (4.19)$$

Среднее за период T значение $\mathbf{y}(t)$ определяется следующим образом

$$\langle \mathbf{y}(t) \rangle = \left\{ \frac{1}{T} \int_0^T [\mathbf{y}(t)]^2 dt \right\}^{1/2} \quad (4.20)$$

и может быть вычислено по формуле

$$\langle \mathbf{y}(t) \rangle = \left[\sum_{\mathbf{k}=-\infty}^{\infty} |\hat{\mathbf{y}}(\mathbf{k}\omega_0)|^2 \right]^{1/2}, \quad (4.21)$$

где $\hat{\mathbf{y}}(\omega) = \hat{\mathbf{x}}(\omega) \hat{\mathbf{G}}_S(\omega)$, $\omega_0 = 2\pi/T$. Подставляя выражение (4.10) в (4.19) и далее подставляя (4.17) и (4.19) в формулу (4.21), получим:

$$\langle \mathbf{y}(t) \rangle = \frac{qT}{Q} \left\{ \sum_{\mathbf{k}=-\infty}^{\infty} \left| \frac{\left(1 - \frac{V_P \mathbf{i} \mathbf{k} \pi}{QT} \right) \exp\left(-\frac{V_P \mathbf{i} \mathbf{k} \pi}{QT} \right) - \frac{V_P^2 \mathbf{k}^2 \pi^2}{Q^2 T^2} E_1\left(\frac{V_P \mathbf{i} \mathbf{k} \pi}{QT} \right)}{1 - \left[\left(1 - \frac{V_P \mathbf{i} \mathbf{k} \pi}{QT} \right) \exp\left(-\frac{V_P \mathbf{i} \mathbf{k} \pi}{QT} \right) - \frac{V_P^2 \mathbf{k}^2 \pi^2}{Q^2 T^2} E_1\left(\frac{V_P \mathbf{i} \mathbf{k} \pi}{QT} \right) \right]^2} \right|^2 \right\}^{1/2}. \quad (4.22)$$

Пользуясь тем, что входящая в выражение (4.22) величина $V_P \mathbf{i} \mathbf{k} \pi / QT = 1$, разложим показательную и интегральную показательную функции в ряды Тейлора и отбросим члены второго и более высоких порядков; тогда очевидно, что сумма в выражении (4.22) имеет порядок величины $Q^2 T^2 / 48 V_P^2$, а для $\langle \mathbf{y}(t) \rangle$ справедлива оценка

$$\langle \mathbf{y}(t) \rangle = \frac{qT}{Q} \cdot \frac{1}{\sqrt{48}} \frac{TQ}{V_P}. \quad (4.23)$$

Замечая, что объём трубопровода $V_P : V_0/2$, а отношение $q/V_0 = \xi$, и используя выражение (4.14) для T , получим окончательно:

$$\langle \mathbf{y}(t) \rangle : (2\sqrt{3} \xi)^{-1} (C_R V_R / C_0 V_0)^2. \quad (4.24)$$

Полученное выражение для $\langle \mathbf{y}(t) \rangle$ даёт возможность оценить влияние возможных возмущений дозирования ингибитора на концентрационный режим ингибиторной обработки воды. Если применительно к системе с конкретными параметрами оценка (4.24) приводит к величине $\langle \mathbf{y}(t) \rangle$, большей, чем предельно допустимые отклонения концентрации ингибитора $\mathbf{y}_+ = (\mathbf{C}_{0+} - \mathbf{C}_0)/\mathbf{C}_0$, $\mathbf{y}_- = (\mathbf{C}_{0-} - \mathbf{C}_0)/\mathbf{C}_0$, то равномерность дозирования ингибитора является существенным условием стабильности ингибиторной обработки воды в данной системе. Если же величина $\langle \mathbf{y}(t) \rangle$, полученная оценкой (4.24), не превосходит предельно допустимых отклонений, то рассматриваемая система нечувствительна к возмущениям режима дозирования ингибитора и для ингибиторной обработки воды такой системы достаточно использовать простейшее дозирующее устройство с грубой подстройкой.

4.2. Энергонезависимое дозирующее оборудование для обработки воды ингибиторами роста кристаллов

Для технического осуществления разработанных технологических процессов обработки воды ингибиторами роста кристаллов может быть использовано разнообразное дозирующее оборудование, действие которого основано на использовании насосов с управляемым электроприводом или на использовании перепада давления, создаваемого на простейшем сужающем устройстве.

Как показано в § 1.3, насосное дозирующее оборудование позволяет обеспечить высокую точность дозирования. Поэтому его целесообразно использовать для ингибиторной обработки воды технологического оборудования, критичного к точности дозирования ингибитора. Од-

нако насосное оборудование требует квалифицированной наладки и обслуживания.

Поэтому для обработки ингибиторами роста кристаллов воды, используемой в технологическом оборудовании, которое, согласно критерию (4.24), мало критично к возмущениям режима дозирования ингибитора, целесообразно использовать простейшие шайбовые дозаторы, приводимые в действие перепадом давления на сужающем устройстве.

Описанный принцип практически реализуется в конструкции дозатора «Иж-25», которая схематически показана на рис. 4.4. Вода движется по трубопроводу 1, радиус которого R , с линейной скоростью

$$w = q/\pi R^2. \quad (4.25)$$

В трубопровод врезан цилиндрический зонд 2, установленный с возможностью поворота относительно своей оси. На его цилиндрической поверхности имеются два отверстия, соединённые гибкими рукавами 3

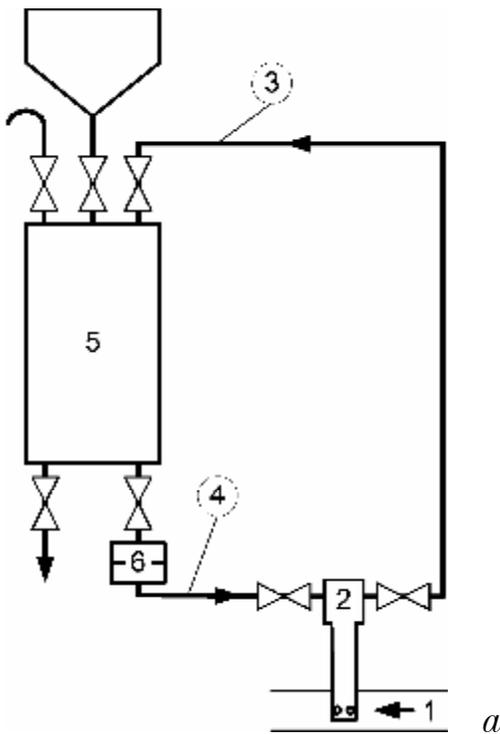


Рис. 4.4.

Устройство дозатора «Иж-25»:

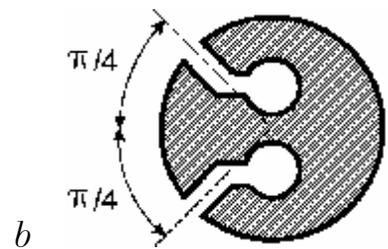
а — технологическая схема;

б — сечение зонда по отверстиям;

1 — трубопровод; 2 — зонд;

3, 4 — гибкие трубопроводы;

5 — резервуар для раствора ингибитора; 6 — жиклёр



и 4 с резервуаром для раствора ингибитора 5 и жиклёром 6. Отверстия расположены под углами $\pm \pi/4$ к плоскости симметрии зонда (рис 4.4, b). При обтекании зонда потоком обрабатываемой жидкости со скоростью \mathbf{w} в каждой точке его поверхности возникает избыточное давление \mathbf{p} , которое связано с угловым положением этой точки φ формулой

$$\mathbf{p}(\theta) = \rho_{\mathbf{W}} \mathbf{w}^2 \left[\cos(2\varphi) - 1/2 \right],$$

где $\rho_{\mathbf{W}}$ — плотность воды.

Если направление потока обрабатываемой жидкости лежит в плоскости симметрии зонда, то давление в обоих отверстиях одинаково, и перепад давления между отверстиями равен нулю. При повороте зонда на угол $\Delta\varphi$ между отверстиями возникает перепад давления

$$\Delta\mathbf{p} = \rho_{\mathbf{W}} \mathbf{w}^2 \left[\cos\left(2\Delta\varphi - \pi/2\right) - \cos\left(2\Delta\varphi + \pi/2\right) \right] = 2\rho_{\mathbf{W}} \mathbf{w}^2 \sin(2\Delta\varphi). \quad (4.26)$$

Под действием перепада давления $\Delta\mathbf{p}$ раствор ингибитора истекает из резервуара 5 через жиклёр 6, трубопровод 4 и зонд 2 в поток обрабатываемой жидкости, а на его место в резервуар 5 через зонд и трубопровод 3 поступает обрабатываемая жидкость. Расход раствора ингибитора составляет

$$\mathbf{q}'' = \left(2\pi^2 \mathbf{r}^4 \Delta\mathbf{p} / \rho_{\mathbf{I}} \right)^{1/2}, \quad (4.27)$$

где \mathbf{r} — радиус жиклёра, $\rho_{\mathbf{I}}$ — плотность раствора ингибитора. Подставляя (4.25) и (4.26) в (4.27), получим: $\mathbf{q}'' = \mathbf{K}\mathbf{q}$, где

$$\mathbf{K}(\Delta\varphi) = 2 \left(\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{R}} \right)^2 \sqrt{\frac{\rho_{\mathbf{W}}}{\rho_{\mathbf{I}}} \sin(2\Delta\varphi)}. \quad (4.28)$$

Таким образом, дозатор «Иж-25» автоматически поддерживает подачу раствора ингибитора \mathbf{q}'' пропорциональной расходу обрабатываемой

мой среды q , причём пропорция дозирования плавно регулируется углом поворота зонда 2, а максимальное её значение задаётся отношением радиуса жиклёра 6 к радиусу трубопровода 1. По истечении периода времени $T = V_R / Kq$, где V_R — объём резервуара 5, необходимо загрузить в резервуар новую порцию раствора ингибитора. Внешний вид дозатора «Иж-25», изготовленного в опытном производстве при УдГУ, показан на рис. 4.5. Данная конструкция защищена свидетельством [102].



a

Рис. 4.5.

Внешний вид дозатора «Иж-25», изготовленного в опытном производстве при УдГУ: резервуар для раствора ингибитора с технологической обвязкой (a) и зонд, врезаемый в трубопровод (b).



b

В случае, если технологическое оборудование мало критично к возмущениям режима дозирования ингибитора, можно упростить конструкцию дозатора таким образом, чтобы исключить поворотный узел отбора и гибкие соединительные трубопроводы. Основанная на этом конструкция дозатора «Импульс-2» показана на рис. 4.6. Она включает трубопровод 1, в котором расположено сужающее устройство 2. Трубопровод и сужающее устройство соединено патрубками 3 и 4 с резервуаром для раствора ингибитора 5. В одном из патрубков установлен жиклёр 6. При движении обрабатываемой жидкости по трубопроводу 1 на сужающем устройстве 2 возникает перепад давления

$$\Delta p = \frac{\rho w^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{R'^4} - \frac{1}{R^4} \right), \quad (4.29)$$

где R — радиус трубопровода, R' — радиус сужающего устройства. Под действием этого перепада давления раствор ингибитора истекает из резервуара 5 через патрубок 4 и жиклёр 6, а на его место через патрубок 3

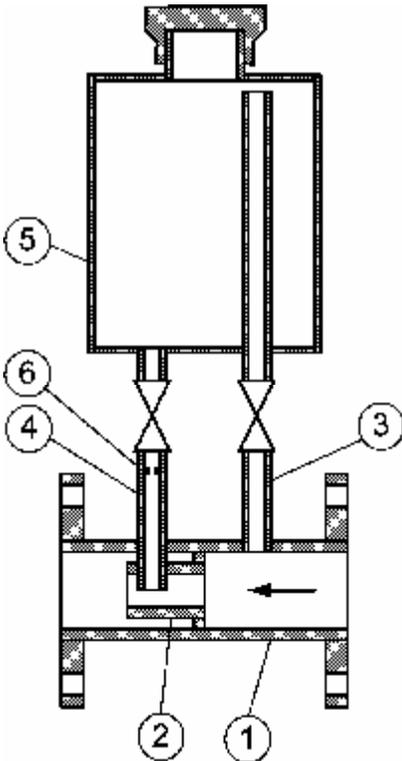


Рис. 4.6.

Конструкция дозирующего устройства «Импульс-2»:

1 — трубопровод; 2 — сужающее устройство; 3, 4 — патрубки; 5 — резервуар для раствора ингибитора; 6 — жиклёр

поступает обрабатываемая среда. Расход раствора ингибитора описывается уравнением (4.27). Подставляя (4.29) в (4.27), получим: $q'' = K'q$, где

$$K' = r^2 \sqrt{\frac{\rho_W}{\rho_I} \left(\frac{1}{R'^4} - \frac{1}{R^4} \right)}. \quad (4.30)$$

Соответствующим выбором значений R , R' и r можно добиться заданной величины K' . Следовательно, величина K' задаётся конструктивно при изготовлении устройства. Дозаторы «Импульс-2», выпускаемые опытным производством при УдГУ (рис. 4.7), имеют предусмотренное значение $K' = (7,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-5}$, что соответствует подаче $75 \pm 25 \text{ см}^3$ раствора ингибитора на 1 м^3 воды. Эта пропорция дозирования поддерживается постоянной в интервале времени $T_0 = V/K'q$, в течение которого раствор ингибитора из резервуара поступает в обраба-



Рис. 4.7.

Внешний вид дозатора «Импульс-2», изготовленного в опытном производстве при УдГУ

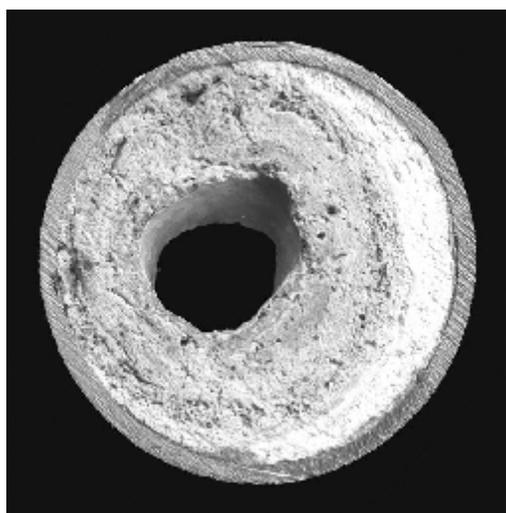
тываемую среду. Процесс дозирования ингибитора осуществляется методом частотно-импульсной модуляции. Изменяя период времени T между загрузками раствора ингибитора в резервуар (то есть варьируя частоту загрузок $\omega = 2\pi/T$), можно плавно изменять среднюю пропорцию дозирования $\langle K \rangle = \omega T_0 K' / 2\pi$.

4.3. Внедрение процессов защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов

Процессы защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов, теоретическое обоснование и технологическая реализация которых приведены в настоящей работе, внедрены на ряде народнохозяйственных объектов: в системах отопления с. Каракулино Удмуртской Республики; с. Понино, с. Кочишево, дер. Парзи и пос. Дзякино Глазовского района Удмуртской Республики; в системах горячего водоснабжения городов Можга и Сарапул Удмуртской Республики; а также на других системах жизнеобеспечения как в Удмуртской Республике, так и в других субъектах Российской Федерации, общим числом свыше 80.

В с. Каракулино имеется центральное отопление, которое осуществляется с помощью шести котельных. Котельные №№ 2, 3, 6 до 2003 г. использовали в качестве топлива попутный нефтяной газ (ПНГ), что создавало трудности с обеспечением стабильности топливного режима из-за непостоянства химического состава и теплотворной способности ПНГ. Кроме того, поступление ПНГ зависит от темпов добычи нефти, которые подвержены случайным колебаниям. Котельная № 4 работает на жидком топливе (мазуте или сырой нефти). Котельные №№ 7, 8 работают на твёрдом топливе. Был проведён химический анализ природ-

ной воды из системы водоснабжения с. Каракулино, а также эксперименты по гидротермальной кристаллизации минеральных солей, содержащихся в этой воде. В результате было установлено, что основной солью, кристаллизующейся при нагревании воды с. Каракулино, является карбонат кальция, который кристаллизуется из этой воды почти исключительно в виде кальцита. Освидетельствование в августе 2003 г. котлов, установленных в котельных №№ 2, 3, 6, 4 показало, что все они имеют значительные отложения накипи на поверхностях нагрева; причем толщина отложений в котельных № 4 и № 6 достигает 20 мм, а в котельных № 2 и № 3 — 10 мм (рис. 4.8, а). Из-за наличия недопустимо большого количества кристаллического осадка трубы экранные трубы котлов систематически подвергались перегреву, вследствие чего металлические поверхности нагрева деформировались и возникала угроза аварии. Поэтому в августе 2003 г. на совещании с участием специалистов ФГУ «Удмуртгосэнергонадзор», ФГУ «Госгортехнадзор» и др. было принято решение о переводе котельных №№ 2, 3, 6 на природный газ с необходимым условием внедрения в указанных котельных технических средств докотловой обработки воды, способных защитить котлы от обрастания осадками солей щёлочноземельных металлов. Химический анализ и рентгендифрактометрическое исследование отложений показали, что отложения представляют собой практически чистый карбонат кальция CaCO_3 в виде кальцита с незначительными включениями продуктов коррозии бурого цвета.



a



b

Рис. 4.8.

Техническое состояние котельной № 6 с. Каракулино до внедрения ингибиторной обработки воды по истечении 2 лет работы.

(а) Вырезка из трубы № 2 третьего экрана котла № 2 с отложениями карбоната кальция с включениями продуктов коррозии (справа — огневая сторона трубы).

(б) Третий экран котла № 2. Труба № 2, предназначенная для вырезки, отмечена стрелкой. Видна деформация трубы.

Простейший технико-экономический анализ показал, что внедрение ингибиторной обработки воды на котельных с. Каракулино взамен традиционно используемых установок умягчения воды ВПУ позволит получить экономический эффект 550000 руб. только за счёт снижения капитальных затрат по каждой котельной. Другой значительной статьёй экономии стали эксплуатационные затраты на подготовку воды. Исходя из среднего объёма подпитки одной котельной за отопительный сезон около 10000 м³ воды было проведён сравнительный технико-экономический анализ затрат на эксплуатацию систем докотловой обработки воды (табл. 4.2). Экономический эффект от снижения эксплуатационных затрат по каждой котельной составил 108925,2 руб. за отопительный сезон.

Таблица 4.1

Сравнительный технико-экономический анализ вариантов
подготовки котельных с. Каракулино к отопительному сезону

Наименование статей затрат	Цена, руб.	Затраты, руб., по вариантам	
		1. Монтаж установки умягчения воды	2. Монтаж системы дозирования ингибитора
Оборудование			
Установка ВПУ-5,0	580000,00	580000,00	
Дозирующее устройство «Импульс-2»	25000,00		25000,00
Трудозатраты		24000,00	29000,00
ИТОГО		604000,00	54000,00
Экономический эффект от внедрения ингибиторной обработки воды			550000,00

Таблица 4.2

Сравнительный технико-экономический анализ эксплуатации систем докотловой обработки воды котельных с. Каракулино
(в расчёте на один отопительный сезон, объём подпитки 10000 м³)

Наименование статей затрат	Ед. изм.	Цена, руб.	Затраты, по вариантам			
			1. Установка умягчения воды		2. Система дозирования ингибитора	
			В натур. выраж.	В денеж. выраж.	В натур. выраж.	В денеж. выраж.
Материалы						
Ингибитор ОЭДФ	кг	108,00			100	10800,00
Хлорид натрия	кг	0,60	7300	4380,00		
Катионит КУ-2	кг	45,00	230	10350,00		
Вода на соб. нужды	т	6,00	2750	16500,00	0,3	2,40
Сточные воды	т	6,00	2750	16500,00	0,3	2,40
Трудозатраты	руб.			96000,00		24000,00
ИТОГО				143730,00		34804,80
Экономический эффект от внедрения ингибиторной обработки воды						108925,20

Это позволило провести мероприятия по внедрению ингибиторной обработки воды для защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов не только на котельных №№ 2, 3, 6, но также и на котельных №№ 4, 7, 8. Разрез одной из экранных труб котла № 2 по истечении 2 лет работы без ингибиторной обработки воды, а также после одного года работы при обработке воды ингибитором роста кристаллов приведён на рис. 4.9. Можно видеть, что при обработке воды ингибитором роста кристаллов отложения кристаллических осадков на стенке трубы незначительные и работа котла возможна в нормальном режиме.

В муниципальном жилищно-коммунальном хозяйстве г. Можга одной из актуальных проблем являлось обрастание кристаллическими осадками всей внутренней поверхности технологического оборудования системы горячего водоснабжения. Это обусловлено высокой (до 13 мг-экв/дм³) жёсткостью артезианской воды, питающей город. За два года работы толщина отложений достигала 20 мм. Аналогичные отло-

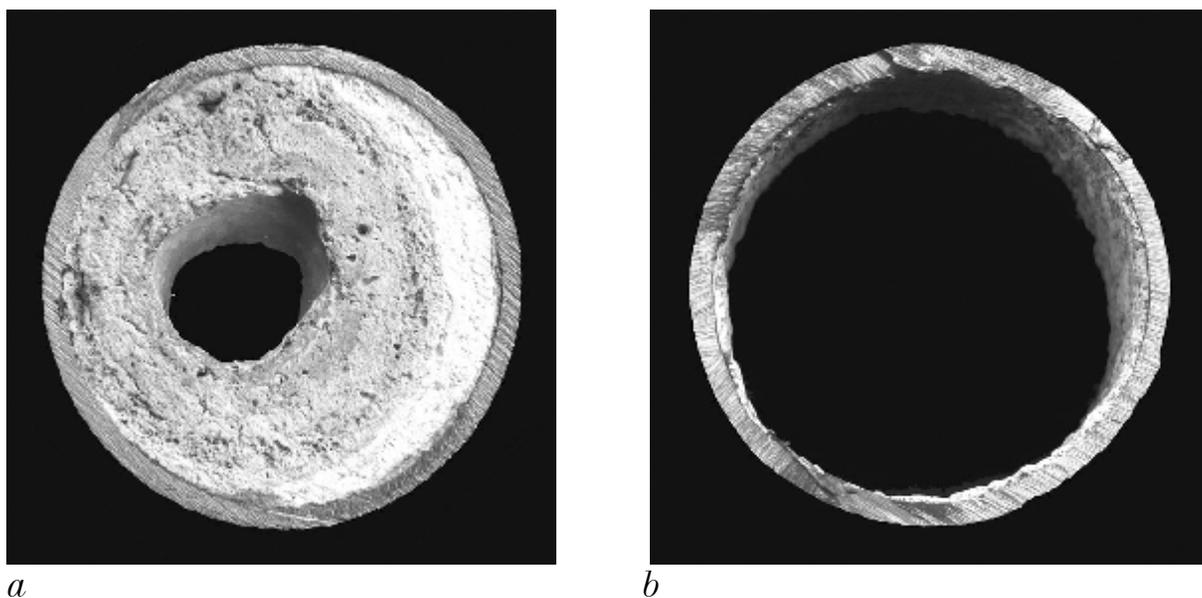


Рис. 4.9. Вырезки из экранных труб котла №2 котельной №6 с.Каракулино: (а) по истечении 2 лет работы без ингибиторной обработки воды с отложениями карбоната кальция (справа — огневая сторона трубы). (b) по истечении 1 года работы в условиях ингибиторной обработки воды.

жения наблюдались в насосном оборудовании, сетевых подогревателях и запорной арматуре. Всё это оборудование выходило из строя каждые два—три месяца и требовало периодической очистки. Так, эксплуатация центрального теплопункта (ЦТП) № 2 до внедрения ингибиторной обработки воды характеризовалась следующими проблемами:

- запорную арматуру в системе ГВС из-за обрастания кристаллами карбоната кальция невозможно было закрыть уже через 2—3 недели эксплуатации;
- каналы рабочих колёс сетевых насосов забивались кристаллами карбоната кальция, снижая производительность насоса и вызывая перерасход электроэнергии;
- трубки водоводяных нагревателей вследствие забивания кристаллическим осадком карбоната кальция требовали механической очистки каждые 2—3 месяца;
- внутренняя поверхность трубопроводов горячего водоснабжения покрывалась осадком кристаллов карбоната кальция настолько, что приходилось менять их, особенно часто стояки и квартирные разводки.

Поиски методов борьбы с обрастанием технологического оборудования системы горячего водоснабжения привели к решению о внедрении ингибиторной обработки воды системы горячего водоснабжения г. Можга. Согласно разработанному с использованием методик, изложенных в главах 2 и 3 настоящей водно-химическому режиму (приложение 1), диапазон оптимальных концентраций ингибитора (оксиэтилендифосфонатоцинката натрия) составил $C_{0-} = 3$, $C_{0+} = 5$ г/м³. В центральном теплопункте (ЦТП) № 2 Вешняковского микрорайона было установлено дозирующее устройство «Иж-25».

По ходу работы с применением ингибиторной обработки воды технологическое оборудование в центральном тепловом пункте (ЦТП) № 2 полностью очистилось от старых отложений карбоната кальция. Акт внедрения ингибиторной обработки воды в системе горячего водоснабжения г. Можга приведён в приложении 2.

Аналогичные результаты получены при внедрении обработки воды систем горячего водоснабжения ингибитором (оксиэтилидендифосфонатоцинкатом натрия) в центральных тепловых пунктах г. Сарапул Удмуртской Республики (приложения 3 и 4) и других системах горячего водоснабжения.

Применение ингибиторов для обработки питательной воды паровых котлов может быть показано на примере паровой котельной ЦППН НГДУ «Заинскнефть» ОАО «Татнефть», нормы водно-химического режима которой приведены в приложении 5. В приложении 6 приведён акт внедрения новой техники в НГДУ «Заинскнефть» ОАО «Татнефть».

Места внедрения обработки воды ингибиторами роста кристаллов для защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов в Удмуртской Республике показаны в приложении 7, а в Российской Федерации — в приложении 8.

Выводы по главе 4

1. Исследовано влияние возмущений режима дозирования ингибитора на устойчивость концентрационного режима ингибиторной обработки воды. Разработана методика выбора технологических режимов дозирования ингибиторов, обеспечивающих поддержание концентрации ингибитора в необходимых пределах.
2. Разработаны и внедрены технологические устройства дозирования ингибиторов. В опытно-промышленной эксплуатации достигнута высокая эффективность защиты теплотехнического оборудования.

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 критические 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

микрористаллов 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 ме-

таллов 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amjad Z., Zuhl R. W., Thomas-Wohlever J. A. Performance of anionic polymers as precipitation inhibitors for calcium phosphonates: the influence of cationic polyelectrolytes // “Advanced on crystal growth inhibitor technologies”, ed. by Z. Amjad. N.-Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. P. 71 — 83.
2. Reddy M. M., Hoch A. R. Calcite crystal growth rate inhibition by aquatic humic substances // “Advanced on crystal growth inhibitor technologies”, ed. by Z. Amjad. N.-Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. P. 107 — 121.
3. Klepetsanis P. G., Kladi A., Ostvold T., Kontoyiannis C. G., Koutsoukos P. G., Amjad Z., Reddy M. M. The inhibition of calcium carbonate formation in aqueous supersaturated solutions. Spontaneous precipitation and seeded crystal growth // “Advanced on crystal growth inhibitor technologies”, ed. by Z. Amjad. N.-Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. P. 123 — 137.
4. Kladi A., Klepetsanis P. G., Ostvold T., Kontoyiannis C. G., Koutsoukos P. G. Crystal growth of calcium carbonate in seawater. The effect of temperature and of the presence of inhibitors // “Advanced on crystal growth inhibitor technologies”, ed. by Z. Amjad. N.-Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. P. 85 — 106.
5. Klepetsanis P. G., Koutsoukos P. G., Amjad Z. Calcium carbonate and calcium phosphate scale formation and inhibition at elevated temperature // “Advanced on crystal growth inhibitor technologies”, ed. by Z. Amjad. N.-Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. P. 139 — 149.

6. Дятлова Н. М., Тёмкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексолаты металлов. — М.: Химия, 1988. — 544 с.
7. Маргулова Т. Х. и др. Очистка и защита поверхностей теплоэнергетического и технологического оборудования с помощью комплексонов // Ж. ВХО, 1985, № 3, с. 95 — 100.
8. Маргулова Т. Х. Применение комплексонов в теплоэнергетике. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 280 с.
9. Чаусов Ф. Ф., Раевская Г. А. Комплексоновый водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. — 2-е изд., исправленное и дополненное. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003. — 280 с.
10. 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.
11. 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.
12. Балабан-Ирменин Ю. В., Липовских В. М., Рубашов А. М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. — М.: Энергоатомиздат, 1999. — 248 с.
13. ТУ 2415-124-16670872-96. Ингибитор отложений минеральных солей ИОМС-1. — М.: ООО НПП «Поликом», 1996. — 15 с.
14. ТУ 2439-026-17965829-98. Аминат марка А. Технические условия. — М.: ООО НПФ «Траверс», 1998. — 10 с.
15. Патент РФ № 2065410, МПК C02F5/14. Состав для предотвращения отложений и коррозии / Дрикер Б. Н., Аронов М.С., Табуев А. В., Мешков В. В. // Бюлл. № 16, 1996.

16. Патент РФ № 2122981, МПК C02F5/14. Состав для предотвращения карбонатных отложений / Бикчантаева Н. В. и др. // Бюлл. № 23, 1998.
17. Патент РФ № 2181702, МПК C02F5/14. Состав для предотвращения неорганических отложений, включающих соединения железа / Бикчантаева Н. В. и др. // Бюлл. № 8, 2002.
18. Патент РФ № 2230766, МПК C09K3/00, E21B37/06. Состав для предотвращения неорганических солеотложений / Перекупка А. Г., Елизарова Ю. С., Тарасов М. Ю. // Бюлл. № 12, 2004.
19. Патент РФ № 2132451, МПК E21B37/00, C09K3/00. Состав для предотвращения отложений солей и песка при добыче нефти / Лялина Л. Б., Лялин С. В., Лялин А. В. // Бюлл. № 12, 1999.
20. Патент РФ № 2212474, МПК C23F14/02. Состав для ингибирования солеотложений, коррозии и отмывки оборудования в системах оборотного водоснабжения / Ильин В. А. и др. // Бюлл. № 18, 2003.
21. Патент РФ № 2097340, МПК C02F5/08. Состав для предотвращения солеотложений / Ивашов В. И. // Бюлл. № 22, 1997.
22. Патент РФ № 2133229, МПК C02F5/14. Способ предотвращения солеотложений и биообрастаний в системах водоснабжения / Дрикер Б. Н. и др. // Бюлл. № 14, 1999.
23. Кузнецов И. Ю., Трунов Е. А. О механизме ингибирующего действия цинкофосфонатов в нейтральных средах // ЖПХ, 57, 1984, №3, с. 498 — 503.
24. А. с. СССР № 1311287, МПК C23F11/08. Ингибитор коррозии черных металлов в нейтральных водных средах / Кузнецов Ю. И., Трунов Е. А., Исаев В. А., Лукьянчиков О. А. // Бюлл. № 11, 1996.

25. А. с. СССР № 1524537, МПК C23F11/08. Ингибитор коррозии металлов / Кузнецов Ю. И., Бардашева Т. И., Исаев В. А., Попков Ю. А. // Бюлл. № 20, 1996.
26. Патент РФ № 2115631, МПК C02F5/14. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии / Ковальчук А. П., Иванова Н. А. // Бюлл. № 14, 1998.
27. Патент РФ № 2205157, МПК C02F5/14. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии и способ его получения / Ковальчук А. П. // Бюлл. № 10, 2003.
28. Дрикер Б. Н., Смирнов С. В., Цирульникова Н. В. и др. Исследования в области физико-химических свойств органофосфонатов и их применение в промышленности // Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». — М.: ГосНИИ «ИРЕА», 2003, с. 6 — 10.
29. Xiao J. J., Kan A. T., Tomson M. B. The role of calcium phosphinopolycarboxylate complexation in inhibiting BaSO₄ precipitation from brine // “Advanced on crystal growth inhibitor technologies”, ed. by Z. Amjad. N.-Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. P. 165 — 185.
30. A. T. Kan, G. Fu, M. Al-Thubaiti, J. Xiao, M. B. Tomson. A new approach to inhibitor squeeze design // SPE International symposium on oilfield chemistry, Houston, 2003.
31. Demadis, K. D., Katarachia, S. D. Metal-phosphonate chemistry: synthesis, crystal structure of calcium-amino-tris-(methylene-phosphonate) and inhibition of CaCO₃ crystal growth // “Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements”, 2004, № 3, p. 627 — 648.
32. M. B. Tomson, G. Fu, M. A. Watson, A. T. Kan. Mechanism of mineral scale inhibition // SPE Scale symposium, Aberdeen, 2002.

33. Rubinovich L., Polak M. On the relationship between the entropy and enthalpy of interfacial segregation // *Eur. Phys. J. B*, 2001, Vol. 22, p. 267-269.
34. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. — М.: Наука, 1986. — 208 с.
35. Risthaus P. et al. Inhibition of Barite and Celestite Growth with Different Phosphonates: A Comparative AFM Study // *Journal of Conference Abstracts*, 1999, Vol. 4, № 1.
36. Reyhani M. M. et al. In situ characterization of calcite growth and inhibition using atomic force microscopy // *Int. J. of Modern Physics B*, 2002, № 01n0, p. 25 — 33.
37. Рудакова Г. Я., Ларченко В. Е., Цирульникова Н. В. Теория и практика применения комплексонов в энергетике // *Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования»*. — М.: ГосНИИ «ИРЕА», 2003, с. 11 — 19.
38. Кащавцев В. Е., Гаттенбергер Ю. П., Люшин С. Ф. Предупреждение солеобразования при добыче нефти. — М.: Недра, 1985. — 215 с.
39. Гиббс Дж. Термодинамические работы. — М.—Л.: Физматгиз, 1950.
40. Curie P. Sur la formation des cristaux et sur les constances capillaires de leur différentes faces // *Bull. Soc. Mineralog. France*, 8, 1885, p. 145.
41. Wulff G. Über Wachstums- und Auflösungs geschwindigkeit der Kristalle // *Z. Kristallogr.*, 30, 1898, s. 309.
42. Wulff G. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen // *Z. Kristallogr.*, 34, 1901, s. 449.

43. Born M., Stern O. Über die Oberflächenenergie der Kristallen und ihrem Einfluss auf die Kristallgestalt // Sitzungsber. Preuss. Akad. Wissensch., 48, 1919, s. 901.
44. Ландау Л. Д. О равновесной форме кристаллов // В сб. к 70-летию акад. Иоффе. — М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 44 — 50.
45. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — 584 с.
46. Кучериненко Я. В., Страумал Б. Б. Диаграммы поверхностной энергии и энергии межзёренных границ: фрактальны ли они? // Тез. докл. XI Национальной конференции по росту кристаллов. — М.: Ин-т кристаллогр. РАН, 2004.
47. Kossel W. Zur Theorie des Kristallwachstums // Nachr. Ges. Wissensch., Göttingen: Math.-phys. Klasse, 1927, s. 135.
48. Stranski I. N. Zur Theorie des Kristallwachstums // Z. phys. Chem., 136A, 1928, s. 259.
49. Stranski I. N., Kaischew R. Über den Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kriställchen // Z. phys. Chem., 26B, 1934, s. 100.
50. Воронков В. В. Об атомной структуре грани алмазной решётки // Кристаллография, 1966, № 11, вып. 2, с. 284 — 288.
51. Rock P. A., Mandell G. K., Casey W. H., Walling E. M. Gibbs energy of formation of dolomite from electrochemical cell measurements and theoretical calculations // American Journal of Science, 301, 2001, № 2, p. 103 — 111.
52. Freij S. J., Godelitsas A., Putnis A. Crystal growth and dissolution processes at the calcite — water interface in the presence of zinc ions // J. Cryst. Growth, 273, 2005, p. 535 — 545.
53. Paquette J., Vali H., Mountjoy E. Novel TEM approaches to imaging of microstructures in carbonates: Clues to growth mechanisms in cal-

- cite and dolomite // *American Mineralogist*, 84, 1999, p. 1939 — 1949.
54. De Giudici G. Surface control vs. diffusion control during calcite dissolution: Dependence of step-edge velocity upon solution pH // *American Mineralogist*, 87, 2002, p. 1279 — 1285.
55. Frank F. C. The influence of dislocations on crystal growth // *Disc. Farad. Soc.*, 5, 1949, p. 48.
56. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces // *Philosophical Transactions*, A243, 1951, p. 299 — 358.
57. Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др. Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов. — М.: Наука, 1980. — 408 с.
58. Рашкович Л. Н. Как растут кристаллы в растворе // *Соросовский образовательный журнал*, 1996, № 3, с. 95 — 103.
59. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Госхимиздат, 1962. — 288 с.
60. Петрова Е. В., Черневич Т. Г., Шустин О. А., Чернов А. А., Рашкович Л. Н. Не косселевский кристалл — моногидрат оксалата кальция // Тез. докл. XI Национальной конференции по росту кристаллов. — М.: Ин-т кристаллогр. РАН, 2004.
61. Chernov A. A. Crystal growth science between the centuries // *J. Mater. Sci.: Mater. in Elect.*, 12, 2001, № 8, p. 437 — 449.
62. Бакли Г. Рост кристаллов. — М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
63. Bliznakov G. Sur le mécanisme de l'action des additifs adsorbants dans la croissance cristalline // *Adsorption et croissance cristalline*. Paris, Ed. de Centre Nat. de la Recherche Sci., 1965, p. 291 — 300.

64. Cabrera N., Vermilyea D.A. The growth of crystals from solution // Growth and reflection of crystals. N.-Y. — London: “John Wiley & Sons” — “Chapman & Hall”, 1958, p. 393 — 408.
65. Kubota N. Effect of impurities on the growth kinetics of crystals // Crystal Research and Technology, 2001, № 8/10, p.749 — 769.
66. Kubota N., Mullin J.W. A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity // J. Cryst. Growth, 152, 1995, p. 203 — 208.
67. Potapenko S. Yu. Threshold for step percolation through impurity fence // J. Cryst. Growth, 133, 1993, p. 141 — 146.
68. Potapenko S. Yu. Moving of step through impurity fence // J. Cryst. Growth, 133, 1993, p. 147 — 154.
69. Соколов Е. Я. Теплофикация и тепловые сети: учебник для ВУЗов. — М.: Изд-во МЭИ, 1999. — 472 с.
70. СНиП II-3-79*. Строительная теплотехника. — М.: Госстрой России, 1998. — 50 с.
71. ЖЗ-199. Рекомендации по определению расхода комплексона для стабилизационной обработки воды. / Богаченкова А. С., Гниденко Л. В. — М.: МГП «Информрекламиздат», 1994. — 16 с.
72. Cavano R. R. Phosphonates as calcium carbonate control agents // “Analyst”, Spring, 2002.
73. Cognetti A., Parsons J., Geraghty M., Vanderpool D. Operation of cooling towers at high cycles of concentration: Corrosion and scale control // CORROSION/1996 (Conference Paper 96575), NACE International, Houston, 1996, p. 575.
74. МУ 1-321-03. Методические указания по коррекционной обработке питательной воды паровых котлов, подпиточной воды систем теплоснабжения, водогрейных котлов комплексонатами ОЭДФ-Zn,

- НТФ-Zn / Гордеев-Гавриков Б. К., Шейхет И. М., Кухно А. В. — Ростов-на-Дону: ООО «Экоэнерго», 2003. — 20 с.
75. МУ 1-322-03. Методические указания по стабилизационной обработке подпиточной воды систем теплоснабжения, водогрейных котлов комплексонатами ОЭДФ-Zn, НТФ-Zn / Гордеев-Гавриков Б. К., Шейхет И. М., Кухно А. В. — Ростов-на-Дону: ООО «Экоэнерго», 2003. — 18 с.
76. Заявка РФ № 99118351/02, МПК C23F11/08. Способ защиты трубопроводов от коррозии / Гарифуллин Ф. С., Калимуллин А. А., Шилькова Р. Ф. // Бюлл. № 21, 2000.
77. Патент РФ № 2176356, МПК F17D3/12. Способ дозирования реагентов / Гилязов А. А., Хохлов Н. Г., Баянов А. А., Исламов Ф. Я., Вагапов Р. Р., Калимуллин А. А., Сафонов Е. Н. // Бюлл. № 22, 2001.
78. Заявка РФ № 94031047/28, МПК G01F11/00. Дозатор для химреагентов с дистанционным управлением / Логинов В. И. // Бюлл. № 24, 1995.
79. Патент РФ № 2133913, МПК F17D3/12. Устройство для дозированной подачи реагента в нефтепровод / Хазиев Н. Н., Голубев В. Ф., Газизов М. Г. // Бюлл. № 14, 1999.
80. Сантало С. А. Интегральная геометрия и геометрические вероятности. — М.: Наука, 1983.
81. Weibel E. Stereological methods 1. — London: Academic Press, 1980.
82. Ambartzumian R. V. Combinatorial integral geometry. — Chichester: Wiley, 1982.
83. Амбарцумян Р. В., Мекке Й., Штойян Д. Введение в стохастическую геометрию. — М.: Наука, 1989. — 400 с.
84. Matheron G. Random sets and integral geometry. — New York—London—Sydney—Toronto: J. Wiley & Sons, 1975.

85. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. — London: Taylor & Francis, 1994.
86. Meester R., Roy R. Continuum percolation. — Cambridge: University Press, 1996. — 240 p.
87. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979.
88. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1968. — 368 с.
89. Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П. Теория симметрии кристаллов. — М.: ГЕОС, 2000. — 410 с.
90. Lagerge S. et al. Adsorption of benzoic acid from organic solvents on calcite and dolomite: Influence of water // "Colloids and Surfaces" A, 1993, Vol. 80, p. 261 — 272.
91. Орлов М. А. и др. Стабилизационная обработка воды системы оборотного водоснабжения сернокислотного производства // «Химическая промышленность», 1990, № 2, с. 52 — 54.
92. Потапов С. А. Комплексонный водно-химический режим систем теплоснабжения. Проблемы и решения // Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ГосНИИ «ИРЕА», 2003, с. 20 — 28.
93. Miyaka M. et al. Crystal structures and surface force constants of barite, celestite, and anglesite // "American Mineralogist", 1978, № 5 — 6, p. 506 — 510.
94. Hartman P., Strom C. S. Structural morphology of crystals with the barite (BaSO_4) structure: A revision and extension // J. Crystal Growth, 1989, Vol. 97, p. 502 — 512.
95. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика. — М.: Наука, 1979. — 528 с.

96. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. — М.: Наука, 1973. — 832 с.
97. Nielsen A. E. Electrolyte crystal growth mechanisms // J. Crystal Growth, 1984, Vol. 67, p. 289 — 310.
98. Циборовский Я. Основы процессов химической технологии. — Л.: Химия, 1967. — 720 с.
99. Ландау Л. Д. Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — М.: Наука, 1989. — 768 с.
100. Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф. Специальные функции. Формулы, графики, таблицы / Пер. с нем. под ред. Л. И. Седова — М.: Наука, 1977. — 344 с.
101. СНИП 2.04.07-86. Тепловые сети. — М.: ВНИПИэнергопром, 1986. — 66 с.
102. Свидетельство на полезную модель № 22714 (РФ). Дозатор для жидких реагентов / Чаусов Ф. Ф., Плетнёв М. А., Бартенев О. А., Раевская Г. А. // Бюллетень № 11, 2002.

ПРИЛОЖЕНИЯ