

Производные органофосфоновых кислот (фосфонаты) являются одними из наиболее эффективных комплексонных препаратов для противонакипной и противокоррозионной обработки воды в теплотехнике. Это делает актуальным исследование физико-химических закономерностей их влияния на кристаллизацию солей жесткости, в первую очередь — карбоната кальция. Настоящая статья представляет собой переработанное для специалистов-практиков краткое изложение публикации [1] в журнале Российской академии наук «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», выходящем в издательстве «МАИК-Интерпериодика».

**Авторы** В.А. ЖУРАВЛЕВ, д.ф.-м.н.; Ф.Ф. ЧАУСОВ, к.х.н.; С.С. САВИНСКИЙ, к.ф.-м.н., Удмуртский государственный университет, г. Ижевск

# Влияние фосфонатов на образование кристаллических и аморфных фаз карбоната кальция в водных растворах

## Введение

Одной из проблем, ограничивающей практическое применение ингибиторов класса органофосфонатов (а следовательно, и эффективность эксплуатации теплотехнического оборудования), в настоящее время является образование в отдельных случаях твердых фаз, содержащих, наряду с солями жесткости, ионы фосфонатов. С эмпирической точки зрения образование таких фаз анализируется в работах [2, 3]. В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования и предложена методика математического моделирования динамики конкурентного образования кристаллической и аморфной фаз из пересыщенных растворов солей щелочноземельных металлов в присутствии органофосфонатов.

Считается установленным, что ингибирующее действие фосфонатов на рост кристаллов связано с их способностью адсорбироваться на поверхности кристаллов и препятствовать процессу встраивания структурных единиц кристалла в кристаллическую решетку. В работах [4, 5] установлена критическая степень заполнения поверхности кристалла частицами ингибитора  $\theta_C$ , при которой рост кристалла прекращается. Например, в присутствии ионов нитрилотриметилфосфоната кальция  $N(CH_2PO_3)_3CaH^{3-}$  (НТФК) рост кристаллов карбоната кальция прекращается при  $\theta_C \approx 0,1$ , а кристаллов сульфата бария — при  $\theta_C \approx 0,16$ .

Образование аморфных фаз в рассматриваемой области значений отно-

сительного пересыщения раствора отмечено в работах [2, 3]. При этом в работе [2] отмечено, что твердая фаза, формирующаяся в области высоких значений относительного пересыщения раствора в присутствии ингибитора, имеет приблизительно постоянный химический состав. Например, в пересыщенных растворах солей кальция в присутствии НТФК образуется аморфная фаза, химический состав которой может быть выражен эмпирической формулой  $N(CH_2PO_3)_3Ca_{2,5}H$ . Растворимость данной фазы в воде при температуре 343 К и  $pH = 5,5$  составляет  $174 \text{ г/м}^3$ . Аморфная фаза является метастабильной и может переходить в кристаллическую фазу того же химического состава, однако скорость такого превращения мала и в дальнейшем ею будем пренебрегать. Ионное равновесие между твердой аморфной фазой и водным раствором, содержащим ионы кальция, водорода и ингибитора, выраженное формальным уравнением:



удовлетворяет следующему условию:

$$(C_{Ca,L})^{1,5} C_{inh,L} = P_2, \quad (1)$$

где  $C_{Ca}$  и  $C_{inh}$  — молярные концентрации ионов, соответственно, кальция и ингибитора (НТФК),  $P_2 \approx \text{const}$  (в ограниченной области параметров системы вблизи состояния равновесия). Авторы работы [3] объясняют природу образующейся твердой фазы химическим взаимодействием ионов щелочноземельных металлов с ионами ингибитора.

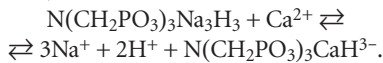
В работе [7] предпринята попытка связать процессы фазообразования в системе «вода – карбонат кальция – ингибитор» с молярным соотношением  $N_m = C_{inh}/C_{Ca}$ . При этом авторы объясняют максимально интенсивное образование твердой фазы в определенном интервале значений  $N_m$  влиянием фиктивной турбулентности. Однако попытка связать фазообразование лишь с влиянием величины  $N_m = C_{inh}/C_{Ca}$  не проясняет истинной причины возникновения аморфной фазы, возникающей и растущей конкурентно с кристаллической фазой кальцита. Привлечение для объяснения процесса формирования аморфной фазы влияния гидродинамических факторов (турбулентности) также представляется весьма произвольным, тем более, что в наших экспериментах образование аморфной фазы наблюдалось в статических условиях.

Таким образом, необходимо признать, что удовлетворительного объяснения немонотонного характера зависимости количества осадка от количества вводимого ингибитора в настоящее время отсутствует.

## Экспериментальная часть

Исследование распределения ионов кальция между жидкой и твердой фазами проводили путем термической обработки пересыщенного раствора гидрокарбоната кальция, имитирующего типичную весьма жесткую воду. Для приготовления пересыщенного раствора смешивали равные объемы

водных растворов, один из которых содержит ионы кальция, а другой — гидрокарбонат-ионы. Перед смешиванием растворов в них вводили в различных количествах ингибитор солеотложений «ИОМС-1», основным компонентом которого является нейтральная натриевая соль НТФ\*, которая может быть описана приближенной формулой  $N(CH_2PO_3)_3Na_3H_3$  и которая в водной среде взаимодействует с ионами кальция по схеме:



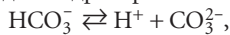
Приготовленные таким образом образцы, имитирующие весьма жесткую воду, содержали основные компоненты в следующих концентрациях:

$$C_{Ca} = 27,5 \text{ моль/м}^3, \\ C_{HCO_3} = 16 \text{ моль/м}^3, \\ C_{inh} \in [0; 4] \text{ моль/м}^3,$$

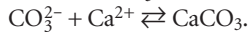
что соответствует значениям мольного соотношения в интервале:

$$N_m \in [0; 0,15].$$

Эти образцы подвергали нагреванию до температуры 348 К в течение 4 ч с распадом гидрокарбонат-ионов:



и последующим взаимодействием карбонат-ионов  $Ca_3^{2-}$  с ионами кальция:



Относительное пересыщение полученного раствора карбоната кальция может быть оценено по формуле:

$$\sigma(T) \approx C_{Ca}C_{CO_3}/P_{CaCO_3}(T) \sim 10^5.$$

При данном значении относительного пересыщения твердая фаза образуется во всем исследованном в настоящей работе интервале значений  $C_{inh}$  и, соответственно,  $N_m$ .

После установления фазового равновесия проводили химический анализ, при помощи которого определяли остаточную концентрацию ионов кальция в жидкой фазе  $C_{Ca,L}$  и вычисляли коэффициент распределения кальция  $v_{Ca} = C_{Ca,L}/C_{Ca,S}$ . Сечение твердой фазы (относительная доля твердой фазы в общем объеме системы) вычисляли по формуле:

$$S = (1 - v_{Ca})C_{Ca}/C_{Ca,S},$$

где  $C_{Ca,S} = 29000 \text{ моль/м}^3$  — молярная концентрация кальция в твердой фазе, определенная по результатам рентгеноструктурного анализа.

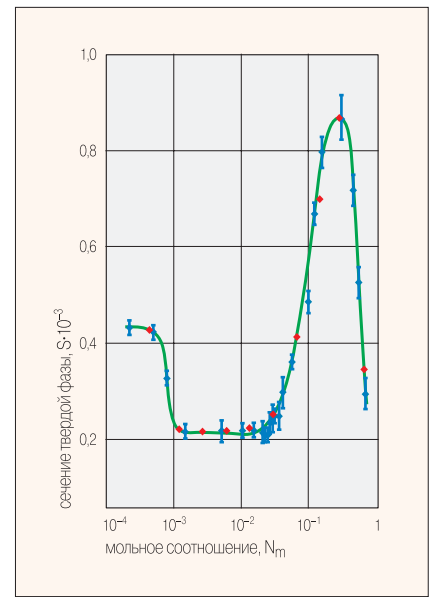
Полученная в результате серии экспериментов зависимость  $S = f(N_m)$  графически представлена на рис. 1 (синие

точки). Таким образом, немонотонный характер исследуемой зависимости объективно подтверждается экспериментом и требует соответствующего теоретического объяснения.

Структуру образующихся твердых фаз исследовали методами электронной микроскопии и рентгендифрактометрии. Электронно-микроскопическое исследование осуществляли при помощи растрового электронного микроскопа РЭМ-100У в интервале увеличений от  $\times 1000$  до  $\times 20000$ . На рис. 2 приводятся микрофотографии с увеличением  $\times 2000$  и  $\times 5000$ .

На рис. 2, а, б приведены электронные микрофотографии структуры твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором, содержащим ионы ингибитора и ионы кальция в мольном соотношении  $N_m = 0,01$ . Можно видеть, что в этом случае твердая фаза представлена исключительно кристаллическими зернами столбчатого габитуса, которые образуют сростки и друзы. Несмотря на то, что эти зерна не всегда хорошо ограничены, их кристаллическое строение не вызывает сомнения. Микрофотография структуры твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором при  $N_m = 0,02$ , представлена на рис. 2, в, г. Характерно наличие хорошо ограниченных кристаллов таблитчатого и досковидного габитуса, наряду с включениями фазы, резко отличающейся по структуре и представленной агрегатами зерен округлой формы. Сфероидалный габитус этих зерен позволяет предположить изотропию их свойств, а следовательно, аморфное строение. Аналогичную структуру имеет твердая фаза, находящаяся в равновесии с раствором при  $N_m = 0,04$  (рис. 2, д, е). В этом случае частицы с выраженным кристаллическим строением обнаружить в твердой фазе не удалось. Таким образом, результаты электронно-микроскопического исследования структуры твердой фазы позволяет предположить, что различный характер зависимости  $S = f(N_m)$  в различных интервалах  $N_m$  обусловлен тем, что в равновесии с раствором находятся твердые фазы различной структуры или их механическая смесь.

В целях проверки этой гипотезы были проведены исследования дифракции рентгеновских лучей на образцах



■ Рис. 1. Значения стационарного сечения твердой фазы (полученные экспериментально — синие точки, в вычислительных экспериментах — красные точки).

твердой фазы, полученных в экспериментах при значениях  $N_m = 0,01$ ,  $N_m = 0,02$  и  $N_m = 0,04$ . Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в  $CoK\alpha$ -излучении с длиной волны 1,79 ангстрем. Полученные рентгендифрактограммы представлены на рис. 3. Можно видеть, что образец твердой фазы, полученный при  $N_m = 0,01$  (рис. 3, а), имеет ярко выраженную кристаллическую структуру кальцита, что подтверждается наличием на рентгендифрактограмме узких, однозначно индицируемых дифракционных рефлексов. Отметим, что рефлексы хорошо разрешены, в частности, в области больших углов Вульфа-Брэгга заметно разрешение дублета ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ), что указывает на отсутствие напряжений, вызванных деформациями и дефектами кристаллической решетки. Рентгендифрактограмма твердой фазы, полученной при мольном соотношении  $N_m = 0,02$ , представлена на рис. 3, б. Можно отметить наличие характерных для кальцита рефлексов, выраженных, однако, гораздо слабее, чем в предыдущем случае. Твердая фаза, образовавшаяся в системе при  $N_m = 0,04$  (рис. 3, в), имеет рентгеноаморфную структуру. Таким образом, результаты исследования дифракции рентгеновских лучей подтверждают вывод о различии строения твердых фаз, образующихся при различных значениях мольного соотношения. ▲

\* Дополнительными примесями в составе ингибитора «ИОМС-1» являются соли метилиминодиметилфосфоновой кислоты и соединения ряда аминов.

**Математическая модель**

Развернутое изложение математической модели, предложенное для объяснения полученных результатов, приведено в работах [1, 7, 8]. В настоящей статье приводится краткое изложение математической модели. Рассматриваемая система включает жидкую фазу L, представляющую собой раствор состава «вода – карбонат кальция – НТФК», и две находящиеся в контакте с ней фазы S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>. Фаза S<sub>1</sub> имеет кристаллическую структуру кальцита CaCO<sub>3</sub> [9], а фаза S<sub>2</sub> — аморфную структуру соединения со следующим химическим составом N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ca<sub>2,5</sub>H [2]. Сечения (т.е. относительные объемные доли) фаз L, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> обозначим, соответственно, через L, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>. Очевидно, L + S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub> = 1. Фазовые переходы происходят между жидкой фазой и каждой из твердых фаз согласно схеме S<sub>1</sub> ⇌ L ⇌ S<sub>2</sub>.

Химический состав твердых фаз будем считать приблизительно постоянным. Концентрации ионов в каждой фазе связаны условиями электронейтральности:

$$q_{CO_3}C_{CO_3} + q_{Ca}C_{Ca} + q_{inh}C_{inh} = 0, \tag{2}$$

где q<sub>CO<sub>3</sub></sub> = -2, q<sub>Ca</sub> = +2, q<sub>inh</sub> = -3, — заряды соответствующих ионов (выраженные в единицах заряда протона).

Относительный объем твердых фаз в рассматриваемой системе мал по сравнению с общим объемом системы: S<sub>1</sub> ≪ 1 и S<sub>2</sub> ≪ 1, так что можно положить L ≈ 1 и dL/dt ≈ 0. Приписав фазам S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> постоянный химический состав условия материального баланса можно записать в виде:

$$\frac{dC_{Ca,L}}{dt} + \sum_{j \in \{1; 2\}} \frac{dS_j}{dt} C_{Ca,S_j} = 0; \quad \frac{dC_{inh,L}}{dt} + \sum_{j \in \{1; 2\}} \frac{dS_j}{dt} C_{inh,S_j} = 0. \tag{3}$$

Равновесие L ⇌ S<sub>1</sub> описывается условием

$$C_{Ca,L}C_{CO_3,L} = P_{CaCO_3}(T),$$

где P<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>(T) — произведение растворимости карбоната кальция при данной температуре T. Скорость роста или растворения кристалла, согласно экспериментальным данным [5] и теоретическим выкладкам [7, 8], может быть представлена:

$$\frac{dS_1}{dt} = \begin{cases} \beta_1 \ln \left[ \frac{C_{Ca,L}C_{CO_3,L}}{P_{CaCO_3}(T) - 1} \right] \exp(-K_i C_{inh,L}), & C_{inh,L} < C_C \\ 0, & C_{inh,L} \leq C_C \end{cases} \tag{4}$$

где β<sub>1</sub> — коэффициент скорости роста кристаллической фазы, K<sub>i</sub> — коэффициент эффективности ингибирования, учитывающий структуру и потенциальную энергию взаимодействия иона НТФК и поверхности кристалла, а также зависящий от температуры (выражение для K<sub>i</sub> выведено в работах [7, 8], C<sub>C</sub> — критическая концентрация ионов НТФК в жидкой фазе, при которой кристаллизация полностью прекращается.

Условие равновесия L ⇌ S<sub>2</sub>, дается выражением (1). Для скорости роста или растворения аморфной фазы примем приближенное выражение:

$$\frac{dS_2}{dt} = \beta_2 \left[ (C_{Ca,L})^{1.5} C_{inh,L} - P_2 \right] - \begin{cases} \beta_3 (C_{inh,L} - C_{Ca,L}), & C_{inh,L} \geq C_C \\ 0, & C_{inh,L} < C_C \end{cases} \tag{5}$$

где β<sub>2</sub>, β<sub>3</sub> — коэффициент скорости роста и растворения аморфной фазы. Последний член учитывает описанную в литературе [6] возможность образования растворимого кальциевого комплекса ингибитора при их эквимольном взаимодействии, что приводит к растворению кальцийсодержащей аморфной фазы, вследствие чего при C<sub>inh,L</sub> > C<sub>Ca,L</sub> в выражении (6) решающую роль играет последний член, и знак dS<sub>2</sub>/dt всегда неположителен.

Уравнения (2–5) образуют замкнутую систему обыкновенных дифференциальных уравнений, которая (с соответствующими начальными условиями) представляет собой математическую модель процесса конкурентного роста кристаллической и аморфной фаз в системе «вода – карбонат кальция – НТФК».

Мы ограничились проведением вычислительных экспериментов для модели (2–5) с начальными условиями S<sub>1</sub>(0) = 0, S<sub>2</sub>(0) = 0, т.е. система в начальный момент времени считалась однофазной, что соответствовало условиям эксперимента.

Параметры математической модели для проведения расчетов в большинстве своем были взяты из [2, 9–12]. В качестве подгоночных параметров были оставлены кинетические коэффициенты β<sub>1</sub>, β<sub>2</sub> и β<sub>3</sub>, которые были уточнены по крите-

рию наилучшего согласия результатов моделирования с экспериментальными данными. Уточненные значения составили β<sub>1</sub> ≈ 10<sup>-9</sup>, β<sub>2</sub> ≈ 10<sup>-3</sup> (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>-7/2</sup> и β<sub>3</sub> ≈ 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Результаты моделирования (красные точки) и экспериментально полученные данные (синие точки) графически совмещены на рис. 1. Можно отметить, что согласие результатов математического моделирования с результатами эксперимента неплохое.

Далее с использованием разработанной математической модели была проведена серия вычислительных экспериментов, целью которых было выяснить влияние ингибитора на процессы фазообразования в интервале значений начальной концентрации ионов кальция [2,5; 25] моль/м<sup>3</sup>. Значения начальной концентрации НТФК выбирались таким образом, чтобы мольное соотношение N<sub>m</sub> = C<sub>inh</sub>/C<sub>Ca</sub> пробежало интервал [0,001; 1]. Результаты моделирования представлены на рис. 4.

Можно видеть, что при всех значениях начальной концентрации ионов кальция в системе зависимость суммарного сечения твердых фаз S = S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub> имеет бимодальный характер, что в целом подтверждает качественные данные о характере зависимости S = f(N<sub>m</sub>), приведенные в работе [6]. Максимум S в области малых значений N<sub>m</sub> обусловлен образованием кристаллической фазы (синяя кривая) из-за недостаточного ингибирования кристаллизации. Минимум S объясняется эффективным ингибированием кристаллизации в этой области значений N<sub>m</sub>, в то же время аморфная твердая фаза термодинамически неустойчива из-за невысокой концентрации ионов кальция и НТФК в жидкой фазе. Максимум S в области более высоких значений N<sub>m</sub> объясняется термодинамической устойчивостью аморфной фазы (красная кривая) в этой области значений концентрации ионов НТФК. При дальнейшем повышении концентрации ионов НТФК равновесие смещается в сторону растворения аморфной твердой фазы за счет образования растворимых соединений кальция с ионами НТФК.

Наибольшее значение для практики имеет область значений N<sub>m</sub>, в которой значение S минимально (в идеале — равно нулю) или близко к минимальному, т.к. этим обеспечивается наименьшая величина солеотложений в систе-

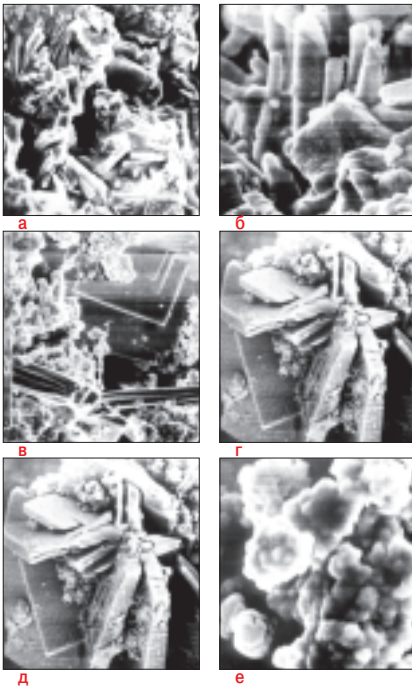


Рис. 2. Электронные микрофотографии твердых фаз, полученных в системе «вода – карбонат кальция – НТФК» (при значениях мольного соотношения «НТФК: кальций»: а, б —  $N_m = 0,01$ ; в, г —  $N_m = 0,02$ ; д, е —  $N_m = 0,04$ . Увеличение: а, в, д —  $\times 2000$ ; б, г, е —  $\times 5000$ )

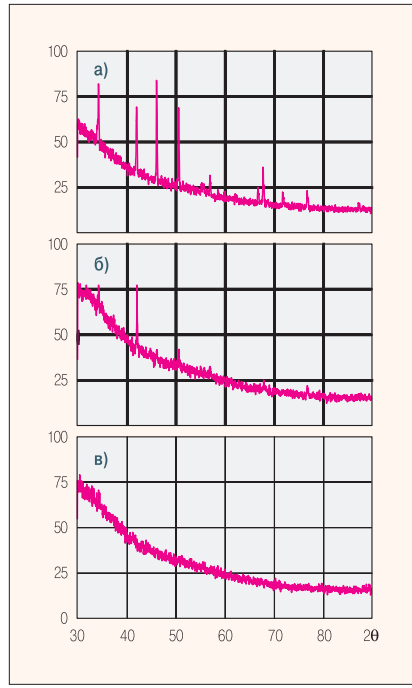


Рис. 3. Рентгендифрактограммы твердой фазы, полученной в системе «вода – карбонат кальция – ингибитор» (при мольном соотношении «НТФК: кальций»  $N_m = 0,01$  (а),  $N_m = 0,02$  (б) и  $N_m = 0,04$  (в))

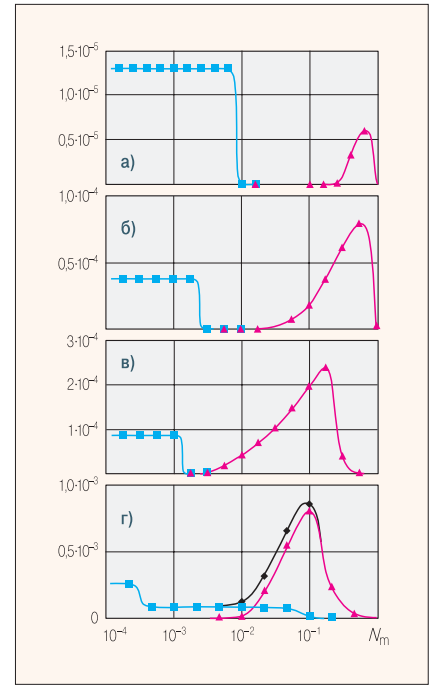


Рис. 4. Результаты численного моделирования фазовых равновесий (при значениях концентрации кальция: а — 1,0 моль/м<sup>3</sup>; б — 2,0 моль/м<sup>3</sup>; в — 5,0 моль/м<sup>3</sup>; г — 25 моль/м<sup>3</sup>)

ме. На рис. 4, а–в, можно отметить, что при значениях начальной концентрации ионов кальция до 5 моль/м<sup>3</sup> минимальное значение сечения твердой фазы  $S$  равно нулю, следовательно, в этих случаях возможно полное ингибирование процесса солеотложения. По мере повышения начальной концентрации ионов кальция от 1 до 5 моль/м<sup>3</sup> диапазон значений  $N_m$ , в котором  $S = 0$ , сужается. При моль/м<sup>3</sup> интервал оптимальных значений  $N_m$  стягивается в точку. При больших значениях концентрации ионов кальция минимальное значение сечения твердой фазы больше нуля, т.е. полное ингибирование солеотложения в этом случае невозможно (рис. 4, г).

### Заключение

Приведенные в настоящей работе экспериментальные данные в целом подтверждают бимодальный характер зависимости равновесного содержания твердой фазы от дозировки ингибитора. Это связано с различным строением твердых фаз, причем при малых концентрациях ионов ингибитора в системе образуется кристаллическая фаза, а при высоких значениях концентрации ионов ингибитора — аморфная фаза.

Области существования кристаллической и аморфной фаз могут перекрываться.

На основании теоретических представлений и экспериментальных данных предложена математическая модель конкурентного образования кристаллической и аморфной фаз в условиях адсорбционного ингибирования кристаллизации. Результаты вычислительных экспериментов показывают согласие с литературными и экспериментальными данными и допускают объяснение с позиций теоретических представлений о механизме и основных закономерностях действия ингибиторов кристаллизации.

Область концентрации ионов кальция, в пределах которой возможно полное ингибирование солеотложения, ограничена. При этом интервал значений концентрации НТФК, в пределах которого достигается полное ингибирование солеотложения, с увеличением концентрации ионов кальция сокращается, поэтому при более высоком содержании кальция в системе необходимо более точное дозирование ингибитора. При больших значениях концентрации ионов кальция полное ингибирование солеотложения невозможно. Однако, изменяя концентрацию ионов НТФК,

можно менять распределение ионов кальция между кристаллической и аморфной фазами. □

1. Журавлев В.А., Чаусов Ф.Ф., Савинский С.С. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 5/2006.
2. Kan A.T., Fu G., Al-Thubaiti M. et al. SPE International Symposium on Oil-field Chemistry. Houston, 2003.
3. Кашавцев В.Е., Гаттенбергер Ю.П., Люшин С.Ф. Предупреждение солеобразования при добыче нефти. М.: «Недра», 1985.
4. Дрикер Б.Н., Смирнов С.В., Цирульникова Н.В. и др. Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ГосНИИ «ИРЕА», 2003.
5. Tomson M.B., Fu G., Watson M.A. et al. SPE Scale Symposium. Aberdeen, 2002.
6. Рудакова Г.Я., Ларченко В.Е., Цирульникова Н.В. Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ГосНИИ «ИРЕА», 2003.
7. Журавлев В.А., Чаусов Ф.Ф., Савинский С.С. Математическая модель конкурентного фазообразования в условиях адсорбционного ингибирования. Препринт, Ижевск: Удмуртский НЦ Уро РАН — УдГУ, 2004.
8. Чаусов Ф.Ф. Ингибирование роста кристаллов солей щелочноземельных металлов в водных растворах. Теория и технические приложения. Автореф. дисс. к.х.н., Н. Новгород, 2005.
9. Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П. Теория симметрии кристаллов. — М.: ГЕОС, 2000.
10. Nielsen, A.E. J. Crystal Growth, 1984, Vol. 67.
11. Demadis, K.D., Katarachia, S.D. «Phosphorus, sulfur and silicon and the re-lated elements», № 3/2004.
12. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: «Мир», 1968.