

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ  
ИЗДАНИЕ ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

**ХИМИЯ  
И  
ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
Основан в январе 1958 года. Выходит 12 раз в год.

**Том 51  
Вып. 5**

**Иваново 2008**

Ф.Ф. Чаусов

## ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОЛЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИРОВАНИЯ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРГАНОФОСФОНАТАМИ

(Удмуртский государственный университет)  
E-mail: chaus@uni.udm.ru

*Рассмотрены пути решения проблемы защиты технологического оборудования от солеотложений. Разработан способ ингибирования солеотложений с использованием органофосфонатов. Приводится экспериментальное и теоретическое исследование условий их эффективного применения.*

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем современной химической и нефтяной промышленности, а также энергетики является предотвращение отложения минеральных солей в технологическом оборудовании. Солеотложение обусловлено присутствием в составе природных вод солей жесткости – малорастворимых солей (преимущественно, карбонатов и сульфатов щелочноземельных металлов –  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), кристаллизующихся на поверхностях теплопередачи при нагревании воды. Кристаллизация малорастворимых минеральных солей приводит к значительному снижению КПД технологического оборудования. Каждый миллиметр толщины солеотложений понижает КПД на величину от 8 до 15%. В энергетических установках это приводит к перерасходу топлива и сверхнормативным выбросам в атмосферу так называемых «парниковых газов». Снижение КПД систем охлаждения приводит к перегреву технологического оборудования и повышенным затратам энергии на подачу охлаждающей воды. Образование солеотложений в призабойной зоне нефтяных скважин приводит к снижению нефтеотдачи и неполному извлечению нефти.

Для предотвращения образования солеотложений предложены различные способы обработки воды.

Традиционной является ионообменная технология, основанная на замещении ионов щелочноземельных металлов ионами натрия или калия. Ее основной недостаток – сбросы в окружающую среду токсичных отходов, преимущественно хлоридов. Хлориды не задерживаются очистными сооружениями и не подвержены природному метаболизму. Накопление хлоридов в окружающей среде значительно ухудшает экологическую обстановку. Кроме того, ионообменная технология обработки воды требует крупногабаритного оборудования, частого химического контро-

ля, приводит к повышению коррозионной активности воды и даже при соблюдении всех этих условий не полностью исключает кристаллизацию минеральных солей в теплопередающем оборудовании.

Предложены многочисленные способы обработки воды магнитными и электрическими полями, однако область применения этих способов ограничена, и они лишь незначительно снижают интенсивность кристаллизации.

Применение для обработки воды органофосфонатов – комплексов органофосфоновых кислот впервые предложено в США [1, 2]. В нашей стране также предложены эффективные препараты для противонакипной обработки воды, например [3]. Современные ингибиторы солеотложений на основе цинковых комплексов нитрилотриметилфосфоновой и 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислот изобретены Ковальчуком и др. [4, 5] и выпускаются ООО «Экоэнерго» (г. Ростов-на-Дону). Эти препараты не только защищают теплопередающее оборудование от солеотложений, но и значительно снижают скорость коррозии стали и латуни в водных средах.

В то же время, физико-химические основы ингибирующего действия органофосфонатов на кристаллизацию минеральных солей до настоящего времени не были вполне ясны. Наиболее глубокие исследования были проведены Дятловой и др. [6, 7]. Было убедительно показано, что органофосфонаты взаимодействуют с зародышами кристаллов минеральных солей, вследствие чего рост последних прекращается. Если зародыши находятся в неустойчивом равновесии с раствором, то в результате они растворяются. Однако представления о зародышах кристаллов, развитые в цитированных работах, неудовлетворительны с современной точки зрения. Очевидно, что зародышем кристалла минеральной соли можно считать лишь тело, обладающее характерными свойствами этого кристалла. Основным свойством любого кристал-

ла является трансляционная симметрия, поэтому зародыш кристаллической твердой фазы должен содержать хотя бы несколько сформированных ячеек кристаллической решетки, связанных преобразованием трансляционной симметрии. Учитывая, что для наиболее распространенных в природных водах солей ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) длина трансляционных векторов кристаллической решетки составляет от 0,5 до 1,5 нм, размер зародыша кристалла не может быть менее нескольких нанометров. В связи с этим утверждения [6] о зародышах кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  радиусом 0,38 – 0,6 нм не относимы к механизму формирования кристаллической твердой фазы минеральной соли, а наблюдения рассеяния лазерного излучения [7] должны быть отнесены к критическим флуктуациям неравновесной среды, а не к кристаллическим наночастицам солей. Кроме того, теория Гиббса – Томсона, использованная авторами работ [6, 7] для вычисления размеров зародышей кристаллов, применима лишь к сферическим зародышам изотропных сред и приближенно – к кристаллическим частицам изометрического габитуса, размеры которых на порядки больше длин трансляционных векторов кристаллической решетки. Оценка размеров зародыша, соизмеримого по величине с одной структурной единицей кристаллизующейся соли, по теории Гиббса – Томсона, некорректна.

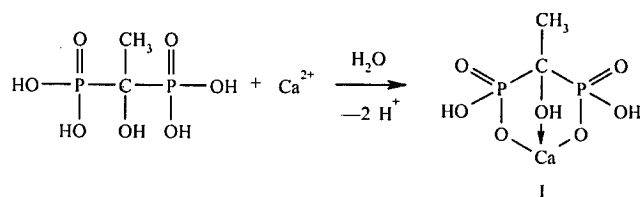
Таким образом, в ранее опубликованных работах ингибирующее действие органофосфонатов рассматривалось без учета структуры кристаллизующихся минеральных солей. Практические критерии эффективности ингибирования солевых отложений отсутствовали. По этой причине практическое применение органофосфонатов в каждом конкретном случае требует отдельного лабораторного исследования их эффективности по отношению к минеральным солям, входящим в состав используемой на этом объекте воды. Это значительно усложняет и удорожает внедрение технологий ингибирования отложений минеральных солей. Кроме того, отсутствие обоснования для применения органофосфонатов создает условия для опасных злоупотреблений на рынке технологий водоподготовки. Недобросовестные участники рынка, распространяющие нелегальные (контрафактные) препараты и технологии для обработки воды, часто заявляют об универсальности применения органофосфонатов. Результатом ненадлежащего использования органофосфонатов для ингибирования отложений минеральных солей являются катастрофические повреждения оборудования вследствие образования солевых отложений [8 – 10].

Современные исследования механизма ингибирования кристаллизации минеральных солей органофосфонатами [11 – 15] показали, что наиболее эффективными ингибиторами отложений минеральных солей являются комплексы фосфорных кислот с металлами.

Освоение промышленного производства эффективных ингибиторов кристаллизации минеральных солей и развитие современных теоретических представлений о механизме их действия актуализировало проблему создания эффективной и надежной технологии обработки воды органофосфонатами для защиты технологического оборудования от солеотложений.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выяснения факторов, влияющих на эффективность ингибирования кристаллизации карбоната и сульфата кальция органофосфонатами, были проведены серии экспериментов при различных значениях концентрации ионов, входящих в состав этих солей. Для изучения кристаллизации карбоната кальция использовали водные растворы хлорида кальция по ТУ 6-09-3834-80 и карбоната натрия по ГОСТ 83-79. Перед их смешиванием в раствор хлорида кальция вводили ингибитор – 1-гидроксиэтилидендифосфовую кислоту по ТУ 2439-363-05763441-2002. Указанный реагент взаимодействует с ионами кальция по схеме:



Образующийся 1-гидроксиэтилидендифосфонат кальция (I) способен встраиваться в поверхность зародышей кристаллизации, которые вследствие этого утрачивают способность к росту. После смешивания раствор выдерживали в течение 4 часов при температуре  $300 \pm 5$  К. После этого осадок отфильтровывали, а жидкую фазу подвергали анализу. Эффективность ингибирования вычисляли из результатов пяти параллельных опытов по формуле

$$E = \frac{(C_{\text{Ca},\infty} - C_{\text{Ca},\infty}^*)}{(C_{\text{Ca}} - C_{\text{Ca},\infty}^*)} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $C_{\text{Ca},\infty}$  – установившаяся концентрация ионов кальция после выпадения осадка, моль/л;  $C_{\text{Ca},\infty}^*$  – установившаяся концентрация ионов кальция после выпадения осадка в контрольном опыте (без



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для эффективного предотвращения кристаллизации органофосфонатами необходимо выполнить два условия. Во-первых, зародыш должен иметь как минимум одну грань, достаточно развитую для того, чтобы встраивание молекулы органофосфоната в эту грань могло препятствовать застраиванию примыкающих к ней ячеек кристаллической решетки. В реальном кристалле благодаря наличию элементов симметрии таких граней будет больше одной. Минимальный зародыш, к которому еще применимо понятие граней, состоит из двух застроенных ячеек кристаллической решетки (рис. 2).

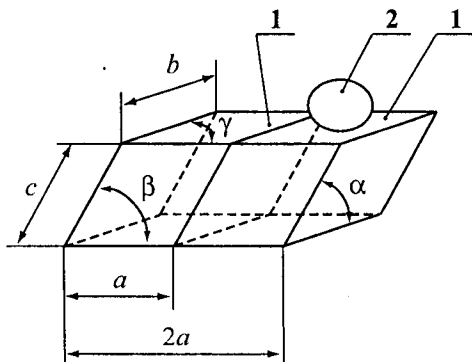


Рис. 2. Встраивание частицы фосфоната в поверхность зародыша кристалла минеральной соли и геометрические размеры наименьшего зародыша. 1 — ячейка кристаллической решетки; 2 — частица фосфоната.

Fig.2. Phosphonate particle incorporation into mineral salt crystal nucleus surface and nucleus minimal size. 1. — crystal lattice cell. 2. — phosphonate particle

Во-вторых, органофосфонаты могут предотвратить кристаллизацию минеральных солей только в том случае, когда такой зародыш находится в неустойчивом равновесии с раствором. Это возможно при условии  $\Delta G > 0$ , где  $\Delta G$  — изменение изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) при образовании зародыша указанных размеров:

$$\Delta G = S\sigma - N\Delta\mu, \quad (2)$$

где  $S$  — поверхность зародыша,  $\text{м}^2$ ;  $\sigma$  — свободная энергия поверхности,  $\text{Дж}/\text{м}^2$ ;  $N$  — число формульных единиц соли в зародыше;  $\Delta\mu$  — разность химических потенциалов соли, образующей отложение, в растворе и в кристалле,  $\text{Дж}$ .

Поверхность зародыша  $S$  составляет

$$S = 4ab \sin \gamma + 4ac \sin \beta + 2bc \sin \alpha, \quad (3)$$

где  $a, b, c$  — длины ребер ячейки кристаллической решетки,  $\text{м}$ ;  $\alpha, \beta, \gamma$  — углы между ребрами ячейки кристаллической решетки.

Число формульных единиц соли в зародыше

$$N = 2n, \quad (4)$$

где  $n$  — число формульных единиц соли, образующей отложения, в одной ячейке кристаллической решетки.

Разность химических потенциалов  $\Delta\mu$  дается формулой

$$\Delta\mu = kT \ln(C_+^i C_-^j / K_s), \quad (5)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\text{Дж}/\text{К}$ ;  $T$  — абсолютная температура,  $\text{К}$ ;  $C_+$  — концентрация в воде катиона соли,  $\text{моль}/\text{л}$ ;  $i$  — число катионов в формуле соли;  $C_-$  — концентрация в воде аниона соли,  $\text{моль}/\text{л}$ ;  $j$  — число анионов в формуле соли;  $K_s$  — произведение растворимости соли.

Подставив в формулу (2) формулы (3), (4) и (5), из неравенства  $\Delta G > 0$  получим условие эффективного ингибирования солеотложений:

$$\ln(C_+^i C_-^j / K_s) <$$

$$< \sigma(2abs \sin \gamma + 2acs \sin \beta + bcs \sin \alpha) / kTn. \quad (6)$$

Неравенство (6) определяет предельное значение  $C_+^i C_-^j$ , в пределах которого органофосфонаты могут ингибировать кристаллизацию. При большем значении  $C_+^i C_-^j$  даже большие дозы органофосфонатов неэффективны. Анализ неравенства (6) показывает, что, во-первых, предельное значение  $C_+^i C_-^j$  быстро уменьшается с повышением температуры (приблизительно, как  $\exp[\sigma(2abs \sin \gamma + 2acs \sin \beta + bcs \sin \alpha) / kTn]$ ). Во-вторых, строение кристаллической решетки соли имеет большее значение для эффективности ингибирования солеотложений, чем произведение растворимости, так как  $K_s$  входит в неравенство (6) под логарифмом, в то время, как величины  $a, b$  и  $c$  входят в многочлен второй степени.

Подставляя в (6) параметры кальцита  $\text{CaCO}_3$  (хорошо известные из справочных данных [17 – 19]), можно получить предельное значение  $(C_{\text{Ca}} C_{\text{CO}_3})^*$ , в пределах которого органофосфонаты могут ингибировать кристаллизацию  $\text{CaCO}_3$ . При температуре 300  $\text{К}$  пороговое значение  $(C_{\text{Ca}} C_{\text{CO}_3})^*$  составит  $6,5 \cdot 10^{-3} (\text{моль}/\text{л})^2$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Аналогичные расчеты для гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , характеристики которого известны из источников [17, 18, 20], приводят к пороговому значению  $(C_{\text{Ca}} C_{\text{SO}_4})^* = 4,7 \cdot 10^{-3} (\text{моль}/\text{л})^2$ , что также согласуется с результатами эксперимента.

Сопоставляя результаты экспериментов и расчеты по формуле (6), можно сделать вывод,

что область эффективного ингибирования органофосфонатами кристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  уже, чем  $\text{CaCO}_3$ . Этот факт ранее был известен как эмпирическая тенденция, а проведенный выше анализ позволяет объяснить его различием параметров кристаллических решеток этих солей.

Проведенный автором анализ влияния кристаллической структуры солей на эффективность ингибирования их кристаллизации органофосфонатами позволил разработать техническое решение в области защиты технологического оборудования от солеотложений. Предложенный автором способ ингибирования солеотложений [21] включает введение в воду органофосфоновых кислот, их солей или комплексов с металлами и химико-аналитический контроль выполнения условия (6). Способ признан изобретением и защищен патентом. Изобретенная автором технология водоподготовки внедрена более чем на ста производственных и отопительных котельных как в Удмуртской Республике, так и в других регионах России. Опыт внедрения показал, что для водогрейных котельных с температурой воды на выходе из котла не более  $150^\circ\text{C}$  предложенная технология ингибирования солеотложений применима при любом типе котлов и позволяет полностью исключить традиционную ионообменную технологию водоподготовки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Hwa Ch.M.** Organic phosphorous acid compound-chromate corrosion protection in aqueous system. Патент США № 3431217. 1969.
2. **Hatch G.B., Ralston P.H.** Method of inhibiting corrosion with aminomethylphosphonic acid compositions. Патент США № 3483133. 1969.
3. **Маргулова Т.Х.** Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат. 1986. 280 с.
4. **Ковальчук А.П., Иванова Н.А.** Состав для ингибирования солеотложений и коррозии. Патент РФ № 2115631. 1998.
5. **Ковальчук А.П.** Состав для ингибирования солеотложений и коррозии и способ его получения. Патент РФ № 2205157. 2003.
6. **Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.** Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с.
7. **Евсеев А.М. и др.** Журн. физ. химии. 1984. Т. LVIII. № 7. С. 1700 – 1704.
8. **Чаусов Ф.Ф., Плетнев М.А., Казанцева И.С.** Журн. «Сантехника, отопление, кондиционирование». 2004. № 6. С. 25 – 27.
9. **Ремезов В.Н., Юрин В.М.** Журнал «ЖКХ». 2005. № 3. С. 27 – 28.
10. **Чаусов Ф.Ф. и др.** Журн. «Сантехника, отопление, кондиционирование». 2006. № 7. С. 48 – 58.
11. **Tomson M. B. et al.** Mechanism of mineral scale inhibition. SPE Scale symposium. Aberdeen. 2002.
12. **Петрова Е.В.** Рост и растворение кристаллов моногидрата оксалата кальция. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ. 2004. 18 с.
13. **Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А.** Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. М. - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2003. 280 с.
14. **Чаусов Ф.Ф.** Ингибирование роста кристаллов солей щелочноземельных металлов в водных растворах. Теория и технические приложения. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: ННТУ. 2005. 28 с.
15. **Xiao J.J., Kan A.T., Tomson M.B.** "Advanced on crystal growth inhibitor technologies". – N.-Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1999. P. 165–185.
16. **Demadis K. D., Katarachia S. D.** Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements. 2004. N 3. P. 627–648.
17. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: Госхимиздат. 1962. С. 76 – 79.
18. **Lasaga A.C.** Kinetic theory in the Earth sciences. Princeton: Princeton University Press. 1998. P. 728.
19. **Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П.** Теория симметрии кристаллов. М.: ГЕОС. 2000. 410 с.
20. **Чичегов А.В. и др.** Кристаллография. 1990. Т. 35. № 3. С. 610–616.
21. **Чаусов Ф.Ф.** Способ ингибирования солеотложений. Заявка РФ № 2005127830, 2005; решение о выдаче патента от 22.01.2007.

Кафедра физики твердого тела