

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 – 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 (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.

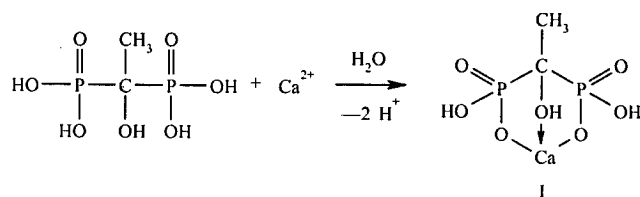
Таким образом, в ранее опубликованных работах ингибирующее действие органофосфонатов рассматривалось без учета структуры кристаллизующихся минеральных солей. Практические критерии эффективности ингибирования солей отсутствовали. По этой причине практическое применение органофосфонатов в каждом конкретном 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 солей [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 ± 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).

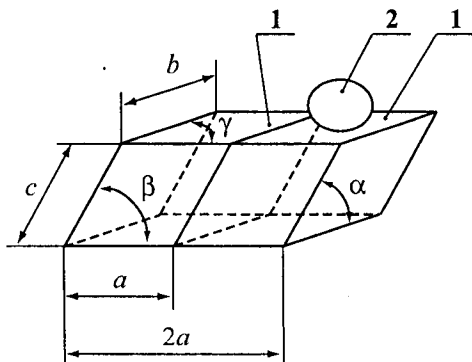


Рис. 2. Встраивание частицы фосфоната в поверхность зародыша кристалла минеральной соли и геометрические размеры наименьшего зародыша. 1 — ячейка кристаллической решетки; 2 — частица фосфоната.

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 ΔG — 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, м^2 ; σ — свободная энергия поверхности, $\text{Дж}/\text{м}^2$; N — число формульных единиц соли в зародыше; $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов соли, образующей отложения, в растворе и в кристалле, 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, м ; α, β, γ — 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, 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 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 CaCO_3 . При температуре 300 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 ор- ганофосфонатами кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ уже, чем CaCO_3 . Этот факт ранее был известен как эм- пирическая тенденция, а проведенный выше ана- лиз позволяет объяснить его различием парамет- ров кристаллических решеток этих солей.

Проведенный автором анализ влияния кристаллической структуры солей на эффектив- ность ингибирования их кристаллизации ор- ганофосфонатами позволил разработать техническое решение в области защиты технологического обо- рудования от солейотложений. Предложенный ав- тором способ ингибирования солейотложений [21] включает введение в воду ор- ганофосфоновых ки- слот, их солей или комплексов с металлами и хи- мико-аналитический контроль выполнения усло- вия (6). Способ признан изобретением и защищен патентом. Изобретенная автором технология во- доподготовки внедрена более чем на ста произ- водственных и отопительных котельных как в Удмуртской Республике, так и в других регионах России. Опыт внедрения показал, что для водо- грейных котельных с температурой воды на выхо- де из котла не более 150°C предложенная техно- логия ингибирования солейотложений применима при любом типе котлов и позволяет полностью исключить традиционную ионообменную техно- логии 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 тепло- энергетике. М.: Энергоатомиздат. 1986. 280 с.
4. **Ковальчук А.П., Иванова Н.А.** Состав для ингиби- рования солейотложений и коррозии. Патент РФ № 2115631. 1998.
5. **Ковальчук А.П.** Состав для ингибирования солейот- ложений и коррозии и способ его получения. Патент РФ № 2205157. 2003.
6. **Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.** Комплексо- ны 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, кон- диионирование». 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 моногид- рата 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 хаотиче- ская динамика». 2003. 280 с.
14. **Чаусов Ф.Ф.** Ингибирование роста кристаллов солей щелочноземельных металлов в водных растворах. Тео- рия 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 солейотложений. Заявка РФ № 2005127830, 2005; решение о выдаче па- тента от 22.01.2007.

Кафедра физики твердого тела