

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. 6**

**Иваново 2008**

Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова, С.П. Кузькина

## КОАЛЕСЦЕНЦИЯ И ПРЕДЕЛЬНЫЙ РАЗМЕР КРИСТАЛЛОВ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНАТА КАЛЬЦИЯ

(Удмуртский государственный университет)

e-mail: chaus@uni.udm.ru

*Исследована кристаллизация карбоната кальция в сильно пересыщенных водных растворах в присутствии примеси – нитрилотриметилфосфоната кальция. Определен предельный стационарный размер кристаллов карбоната кальция в зависимости от концентрации примеси. Предложена модель процесса коалесценции кристаллов карбоната кальция в сильно пересыщенных водных растворах на основе модели Лифшица – Слезова в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция. Полученная теоретическая оценка зависимости предельного роста кристаллов карбоната кальция от концентрации примеси согласуется с экспериментальными данными.*

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования процессов кристаллизации карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  из сильно пересыщенных водных растворов обусловлена практическим значением этих процессов. Например, кристаллизации минеральных солей из высокоминерализованных пластовых вод в процессах нефтедобычи приводит к снижению проницаемости нефтеносного пласта и дебита скважин. Отложение карбоната кальция на поверхности теплотехнического оборудования, приводит к снижению коэффициентов теплопередачи и эффективности этого оборудования. В качестве эффективных ингибиторов кристаллизации нашли применение [1, 2] оксиэтилидендифосфоновая кислота  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$  (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфоновая кислота  $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$  (НТФ), которые образуют с ионами металлов стойкие соединения (фосфонаты). В работе [3] показано, что адсорбция металлокомплексов фосфонатов, в частности, нитрилотриметилфосфоната кальция (НТФК) на поверхности растущих кристаллов карбоната кальция способствует эффективному ингибированию кристаллизации при невысоких значениях относительного пересыщения раствора. В той же работе показано, что область концентрации ионов кальция  $C_{\text{Ca}}$  (и соответственно, карбонат-ионов  $C_{\text{CO}_3}$ ), в пределах которой возможно полное ингибирование кристаллизации, ограничена. При больших значениях концентрации ионов кальция полное ингибирование кристаллизации невозможно, так как радиус критического зародыша становится сопоставимым с параметром кристаллической решетки. В этих условиях зародышеобразование приобретает массовый характер и протекает с высокой интенсивно-

стью во всем объеме раствора. При этом лимитирующей стадией процесса кристаллизации становится не зародышеобразование (нуклеация), а последующее укрупнение зародышей (коалесценция) [4]. Коалесценция происходит за счет укрупнения исходно более крупных микрокристаллов при одновременном растворении мелких зародышей. Последнее вызвано снижением относительного пересыщения раствора  $\sigma = (C_{\text{Ca}}C_{\text{CO}_3} - C_{\text{Ca},0}C_{\text{CO}_3,0}) / C_{\text{Ca},0}C_{\text{CO}_3,0}$ , где  $C_{\text{Ca},0}$  и  $C_{\text{CO}_3,0}$  соответственно – концентрации ионов кальция и карбонат-ионов в насыщенном растворе,  $C_{\text{Ca},0}C_{\text{CO}_3,0} = P_{\text{CaCO}_3}(T)$  – произведение растворимости карбоната кальция, зависящее от температуры.

Процесс коалесценции описывается классической теорией Лифшица – Слезова [4], основанной на следующих допущениях. Во-первых, форма микрокристаллов условно предполагается шарообразной с радиусом  $r_N$ . Во-вторых, массоперенос между микрокристаллами осуществляется только через посредство жидкой фазы, то есть непосредственный механический контакт микрокристаллов отсутствует или его влияние пренебрежимо мало. При этих условиях процесс коалесценции практически неограничен и, теоретически, завершается образованием одного монокристалла, находящегося в равновесии с насыщенным раствором [5].

В условиях ингибирования роста кристалла адсорбированными на его поверхности частицами фосфоната рост кристаллов ограничен. Однако процесс коалесценции в присутствии примесей, адсорбирующихся на поверхности растущих микрокристаллов и ингибирующих их рост, в практическом отношении исследован недостаточ-

но. Различные авторы приводят различные значения концентрации НТФ  $C_{\text{Inh}}$ , необходимой для предотвращения роста кристаллов карбоната кальция. Так, при экспериментальном определении величины  $C_{\text{Inh}}$  с регистрацией кристаллообразования методом светорассеяния с используемой длиной волны света 400 – 500 нм полученное значение  $C_{\text{Inh}} = 1,0 \dots 1,5 \text{ г/м}^3$  [6, 7]. При использовании для регистрации кристаллообразования химико-аналитического метода с отфильтровыванием микрокристаллов размером порядка 100 нм полученное значение  $C_{\text{Inh}} = 3,0 \dots 3,5 \text{ г/м}^3$  [8, 9]. В настоящей работе приводятся результаты экспериментов и рассматривается математическая модель типа Лифшица – Слезова в условиях адсорбционного ингибирования кристаллизации на примере системы «вода – карбонат кальция – НТФК».

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование распределения ионов кальция между жидкой и твердой фазами проводили путем термической обработки пересыщенного раствора гидрокарбоната кальция, имитирующего типичную жесткую воду нефтеносного пласта. Целью данного исследования было определение зависимости стационарного («квазиравновесного») размера микрокристаллов карбоната кальция от концентрации НТФК. Для приготовления пересыщенного раствора смешивали равные объемы водных растворов, один из которых содержал ионы кальция, а другой – гидрокарбонат-ионы. Перед смешиванием растворов в раствор, содержащий ионы кальция, вводили в различных количествах НТФК, предварительно дважды перекристаллизованную из метанола, и нейтрализовали растворы до значения pH 7, добавляя раствор NaOH с концентрацией 100 моль/м<sup>3</sup>. В водной среде ионы НТФК взаимодействуют с ионами кальция, образуя ионы НТФК по схеме



Приготовленные таким образом образцы, имитирующие пластовую воду, имели следующие молярные концентрации основных компонентов:  $C_{\text{Ca}} = 27,5 \text{ моль/м}^3$ ,  $C_{\text{CO}_3} = 16 \text{ моль/м}^3$ . Концентрацию ингибитора (НТФК) варьировали в ряду значений  $C_{\text{Inh}} = 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 \text{ г/м}^3$ . Эти образцы подвергали нагреванию до температуры 348 К в течение 4 часов по методике, аналогичной описанной в работе [3]. Экспериментально установлено, что выдержка в течение 4 часов позволяет добиться практически стационарного размера микрокристаллов карбоната кальция. Относительное пересыщение получен-

ного раствора карбоната кальция может быть оценено по формуле  $\sigma(T) \approx C_{\text{Ca}} C_{\text{CO}_3} / P_{\text{CaCO}_3}(T) \approx 10^5$ , где  $P_{\text{CaCO}_3}(T) \approx 1,2 \cdot 10^{-3} (\text{моль/м}^3)^2$  – произведение растворимости карбоната кальция при 348 К [10]. При данном значении относительного пересыщения размеры критического зародыша имеют порядок размера ячейки кристаллической решетки, и, следовательно, лимитирующей стадией процесса кристаллизации будет являться стадия коалесценции.

По истечении заданного времени нагревания образцы быстро охлаждали и отделяли осадок карбоната кальция от жидкой фазы. Средний размер полученных микрокристаллов карбоната кальция  $\langle D \rangle$  определяли по уширению наиболее интенсивной рентгеновской дифракционной линии кальцита (104). Съемку проводили на дифрактометре ДРОН-6 в  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -излучении с длиной волны  $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ . Площадь и интегральную ширину  $\beta_{(104)}$  дифракционных линий определяли планиметрированием. Для расчета среднего размера микрокристаллов кальцита  $\langle D \rangle$  в направлении (104) использовали формулу Шеррера [11]

$$\langle D \rangle = \lambda \nu / \beta_{(104)} \cos \theta_{(104)}, \quad (1)$$

где  $\nu$  – коэффициент, учитывающий форму частиц и индексы отражающей плоскости,  $\theta_{(104)}$  – угол Вульфа – Брэгга дифракционной линии (104). Полученные дифрактограммы представлены на рис. 1, а значения  $\langle D \rangle$ , вычисленные путем обработки дифрактограмм – в таблице.

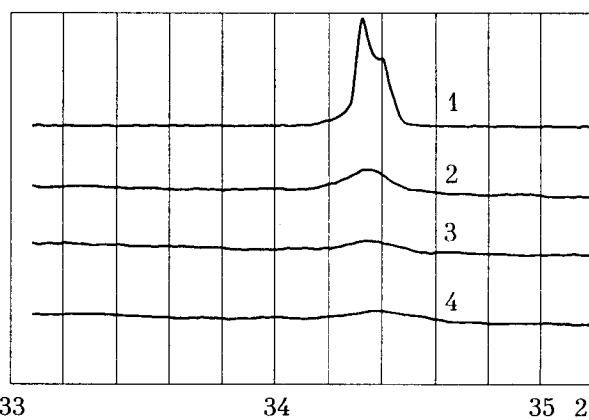


Рис. 1. Дифрактограммы твёрдых фаз, полученных в системе вода — карбонат кальция — НТФК при различных концентрациях НТФК: 1 — 0,50; 2 — 0,75; 3 — 1,00; 4 — 1,25 г/м<sup>3</sup>.  
Fig. 1. Crystallograms of solid state phases in triple system water – calcium carbonate – calcium nitrilotrimethylphosphonate (CaATMP) at various CaATMP concentrations, g/m<sup>3</sup>: 1 – 0.50; 2 – 0.75; 3 – 1.00; 4 – 1.25

Средний размер микрокристаллов, образующихся в присутствии НТФК, уменьшается с ростом концентрации НТФК. При этом продол-

жительность выдержки в изотермических условиях свыше 4 часов уже не влияет сколько-нибудь заметно на количество и размеры образующихся микрокристаллов.

Таблица.

Средний размер микрокристаллов карбоната кальция, полученных кристаллизацией из сильно пересыщенных водных растворов в присутствии нитрилтриметилфосфоната кальция.

Table. Average size of calcium carbonate microcrystals obtained from strongly supersaturated aqueous solutions in presence of calcium nitriletrimethylphosphonate

Концентрация НТФК $C_{\text{inh}}$ , г/м <sup>3</sup>	Средний размер кристаллов кальция $\langle D \rangle$ , нм
0,50	460
0,75	359
1,00	303
1,25	271

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если пересыщение раствора  $\sigma$  столь значительно, что радиус критического зародыша  $r_c$  порядка размера ячейки кристаллической решетки, то по всему объему раствора быстро возникает большое количество зародышей кристаллизации радиусом  $r_N$ . При этом относительное пересыщение раствора снижается от первоначальной величины  $\sigma$  до величины остаточного пересыщения  $\sigma_R$ , а концентрация растворенного вещества снижается от начального значения  $C$  до остаточной величины, составляющей  $C_0 = C_R(\sigma_R + 1)$ . Масса твердой фазы, образующейся в единице объема раствора, может быть определена из уравнения материального баланса

$$m_S = c - c_R = c - c_0(\sigma_R + 1). \quad (2)$$

Объем образующейся твердой фазы

$$V_S = [c - c_0(\sigma_R + 1)] / \rho_S, \quad (3)$$

где  $\rho_S$  — плотность кристалла.

Для оценки суммарной поверхности микрокристаллов, возникающих в единице объема раствора, воспользуемся выводимым в теории Лифшица — Слезова распределением микрокристаллов по относительным радиусам  $u = r_N / \langle r \rangle$ , где  $\langle r \rangle$  — средний радиус микрокристалла:

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

Объем микрокристалла, при сделанном допущении о сферичности, составит  $V_N = 4\pi r_N^3 / 3$ , площадь его поверхности  $s_N = 4\pi r_N^2$ , а удельная поверхность (отношение площади поверхности к объему, или суммарная поверхность на единицу объема твердой фазы) —  $s_0 = 3/r_N$ . На рис. 2 представлены функции распределения числа микрокристаллов  $P_N(u)$  и их удельной поверхности  $P_S(u) \propto P_N(u)/r_N$  по радиусам  $r_N$ . Средняя удельная поверхность микрокристаллов при их среднем радиусе, равном  $\langle r \rangle$ , есть  $\langle s_0 \rangle(\langle r \rangle) = 3J/\langle r \rangle$ , где нормировочный коэффициент  $J$  дается интегралом  $J = \int_0^{3/2} [P_N(r_N)/r_N] dr_N \approx 1,08$ .

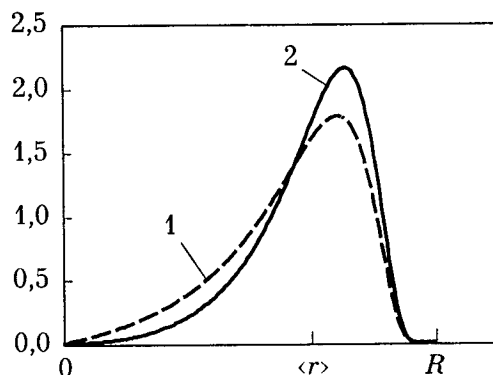


Рис. 2. Распределение удельной поверхности микрокристаллов твердой фазы  $P_S(r_N)$  (кривая 1) и их числа  $P_N(r_N)$

(кривая 2) по радиусам микрокристаллов  $r_N$  в теории Лифшица — Слезова заключено в пределах от 0 до  $R = \frac{3}{2}\langle r \rangle$ , где  $\langle r \rangle$  — средний радиус микрокристалла.

Fig. 2. Distribution of solid phase micro-crystals' specific surface  $P_S(r_N)$  (1) and their number  $P_N(r_N)$  (2) on micro-crystal radius ( $r_N$ ) according to Lifshitz and Slyozov's theory lies in the range of 0 and  $R = \frac{3}{2}\langle r \rangle$ , where  $\langle r \rangle$  is the average radius of microcrystal.

Суммарная поверхность микрокристаллической твердой фазы с объемом  $V_S$ , данным формулой (3), и средним радиусом микрокристалла  $\langle r \rangle$ , образовавшейся в единице объема раствора при снижении пересыщения до остаточного значения  $\sigma_R$ , составит

$$S_S = \langle s_0 \rangle(\langle r \rangle) V_S = 3J \frac{c - c_0(\sigma_R + 1)}{\langle r \rangle \rho_S}. \quad (5)$$

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

На поверхности образовавшихся микрокристаллов адсорбируются частицы ингибитора, что препятствует дальнейшим процессам как роста, так и растворения микрокристаллов. В результате перераспределения ингибитора между объемом раствора и поверхностью твердой фазы концентрация ингибитора уменьшается от начального значения  $C_{Inh}$  до остаточной величины  $C_R$ . Уравнение материального баланса по ингибитору имеет вид:

$$\lambda_R S_S + C_R = C_{Inh}, \quad (6)$$

где  $\lambda_R$  – поверхностная концентрация ингибитора в равновесии с остаточной объемной концентрацией  $C_R$ , определяемая, согласно [7], по формуле

$$\lambda_R = C_R K_A, \quad (7)$$

где  $K_A$  – константа адсорбции НТФК на поверхности кальцита, равная  $2,7 \cdot 10^{-4}$  м [7]. Подставляя (7) в (6), и разрешая (6) относительно  $C_R$ , получим следующие соотношения:

$$C_R = \frac{C_{Inh}}{1 + K_A S_S}; \quad (8)$$

$$\lambda_R = \frac{C_{Inh} K_A}{1 + K_A S_S}. \quad (9)$$

Степень покрытия поверхности микрокристалла частицами ингибитора  $\Theta_R = \lambda_R f$ , где  $f$  – площадь, занимаемая одной частицей ингибитора, может быть определена по формуле

$$\Theta_R = \frac{C_{Inh} K_A f}{1 + K_A S_S}. \quad (10)$$

Подставляя в уравнение (10) выражение (5) для  $S_S$ , получим следующее уравнение для результирующей степени покрытия поверхности ингибитором:

$$\Theta_R = \frac{C_{Inh} K_A f}{1 + 3J K_A [c - c_0 (\sigma_R + 1)] / \langle r \rangle \rho_S}. \quad (11)$$

Как можно видеть из уравнения (11), результирующая степень покрытия поверхности микрокристаллов ингибитором  $\Theta_R$  будет увеличиваться по мере роста микрокристаллов. Как показано в работе [12], с увеличением степени покрытия поверхности  $\Theta_R$  скорость роста кристаллов снижается, и при критическом значении  $\Theta_R = \Theta_C$  скачкообразно уменьшается до нуля. (Величина  $\Theta_C$  функционально связана с остаточным пересыщением  $\sigma_R$ .) То же справедливо [13] и применительно к скорости обратного процесса – растворения кристаллов. Таким образом, можно заключить, что процесс коалесценции в присутствии ингибитора является самотормозящимся.

Подставляя значение  $\Theta_R = \Theta_C$  в уравнение (11), получим уравнение, связывающее концентрацию ингибитора в водном растворе  $C_{Inh}$  с предельным размером микрокристаллов  $R = 3/2 \langle r \rangle$ :

$$C_{Inh} = \frac{\Theta_C}{f} \left[ \frac{1}{K_A} + \frac{3J c - c_0 (\sigma_R + 1)}{2R \rho_S} \right] \quad (12)$$

или со средним размером микрокристаллов  $\langle D \rangle = 2 \langle r \rangle$ :

$$C_{Inh} = \frac{\Theta_C}{f} \left[ \frac{1}{K_A} + \frac{2J c - c_0 (\sigma_R + 1)}{\langle D \rangle \rho_S} \right]. \quad (12')$$

На рис. 3 изображена кривая в координатах  $C_{Inh} - \langle D \rangle$ , представляющая зависимость (12') применительно к случаю кристаллизации карбоната кальция (кальцита) из водного раствора, содержащего 16 моль/м<sup>3</sup> CaCO<sub>3</sub> при температуре 348 К. Точками показаны экспериментальные данные (табл.). Можно отметить хорошее согласование экспериментальных данных с расчетной кривой. Имеющиеся отклонения могут быть объяснены погрешностями проведения эксперимента, анизометрией образовавшихся микрокристаллов и неточностью принятого коэффициента  $\nu$  в формуле Дебая – Шеррера.

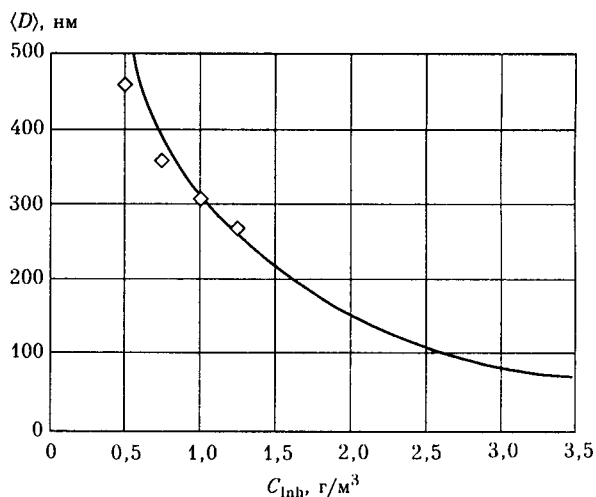


Рис. 3. Зависимость среднего размера образующихся микрокристаллов  $\langle D \rangle$  от концентрации ингибитора  $C_{Inh}$ . Кривая — теоретический расчёт по уравнению (12'), точки — экспериментальные данные (таблица 1).

Fig. 3. Microcrystals average size dependence on inhibitor concentration ( $C_{Inh}$ ). The curve is theoretical calculation on (12') equation; dots are experimental data (table 1).

Анализ приведенного на рис. 3 графика позволяет объяснить расхождение между значениями необходимой дозировки ингибитора  $C_{Inh}$ ,

экспериментально определенными различными методами [6 – 9]. Различие в значениях  $C_{inh}$  объясняется различным размером микрокристаллов  $\langle D \rangle$ , обнаруживаемых оптическим и химико-аналитическим методами. В случае регистрации кристаллообразования методом светорассеяния с используемой длиной волны света 400 – 500 нм минимальный размер обнаруживаемых микрокристаллов имеет порядок длины волны используемого света. Это позволяет обнаруживать кристаллиты тех же размеров, что были исследованы в настоящей работе, и полученное в работах [6, 7] значение  $C_{inh}=1,0 \dots 1,5 \text{ г/м}^3$  хорошо соотносится с использованным в настоящей работе при наименьшем обнаруженном размере кристаллитов значением  $C_{inh}=1,25 \text{ г/м}^3$ . В работах же [8, 9] начало кристаллообразования регистрировали химико-аналитическим методом, отфильтровывая микрокристаллы размером порядка  $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ , и полученное значение  $C_{inh}=3,0 \dots 3,5 \text{ г/м}^3$  удовлетворительно согласуется с результатами расчета по уравнению (12').

Практическое значение уравнения (12) заключается в том, что оно позволяет вычислить концентрацию ингибитора  $C_{inh}$ , предотвращающую образование микрокристаллов с радиусом, превосходящим наперед заданную величину  $R$ . Это позволяет обоснованно выбирать технологический режим ингибирования кристаллизации малорастворимых минеральных солей из пересыщенных водных растворов для целей защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами минеральных солей.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В присутствии примеси ингибитора процесс коалесценции протекает ограниченно, завершаясь по получению микрокристаллов с определенными размерами. Предельные размеры кристаллов карбоната кальция уменьшаются с увеличением концентрации ингибитора.

Предложена математическая модель, описывающая коалесценцию в присутствии примеси

ингибитора. Модель предсказывает самоторможение процесса коалесценции и позволяет дать теоретическую оценку предельного размера образующихся кристаллов от концентрации ингибитора.

Полученная теоретическая оценка хорошо согласуется с экспериментальными данными по росту кристаллов карбоната кальция в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция.

Предложенная математическая модель позволяет объяснить имеющееся в литературных источниках расхождение между значениями необходимой дозировки ингибитора, экспериментально определенными различными методами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маргулова Т.Х. Применение комплексонеров в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат. 1986. 280 с.
2. Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А. Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. М., Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2003. 280 с.
3. Журавлев В.А., Чаусов Ф.Ф., Савинский С.С. Поверхность. 2006. №5. С. 92 – 99.
4. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика. М.: Наука. 1979. 528 с.
5. Ландау Л.Д. В сб.: К 70-летию акад. Иоффе. М.: Изд-во АН СССР. 1950. С. 44 – 50.
6. Kan A.T. et al. A new approach to inhibitor squeeze design. SPE International symposium on oilfield chemistry. Houston. 2003.
7. Tomson M.B. et al. Mechanism of mineral scale inhibition. SPE Scale symposium. Aberdeen. 2002.
8. Дрикер Б.Н. и др. В сб.: Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ГосНИИ «ИРЕА». 2003. С. 6 – 10.
9. Cognetti A. et al. CORROSION/1996 (Conference Paper 96575). NACE International. Houston. 1996. P. 575.
10. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир. 1968. 368 с.
11. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., Л.: ГИТТЛ. 1952. 130 с.
12. Чаусов Ф.Ф. Ингибирование роста кристаллов солей щелочноземельных металлов в водных растворах. Теория и технические приложения. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: ННТУ. 2005. 28 с.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука. 1976. 584 с.