

# Оценка эффективности ингибиторов осадкообразования в условиях моделирования охлаждающего водооборотного цикла

А. Д. Воробьев\*, О. Б. Дормешкин

Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, Минск, Свердлова 13а, 220005

\* e-mail: [avorobiov@belstu.by](mailto:avorobiov@belstu.by); tel.: +375 29 551 37 22

## Аннотация

Проведены исследования стабильности водной системы в динамических условиях при различных коэффициентах упаривания (КУ) с использованием модельной лабораторной установки. Обосновано оптимальное значение КУ для исследуемой системы. Осуществлена оценка эффективности действия ингибиторов различных классов. Установлен синергизм ингибирующего действия композиций органофосфата с двухосновными карбоновыми кислотами.

## Abstract

The investigations of water systems stability in dynamic conditions with different evaporation coefficients have been conducted using the laboratory scale plant. The optimal evaporation coefficient justified for the investigated system. The estimation of different classes' inhibitors effectiveness was conducted. Established the synergism of inhibiting effect of organophosphate with dibasic carboxylic acids compositions.

**Ключевые слова:** Водооборотный цикл; осадкообразование; стабилизационная обработка воды; ингибитор; водоподготовка.

## Введение

Технологический процесс стабилизационной обработки воды предусматривает введение реагентов для ингибирования осаждения солей жесткости и коррозии. В качестве реагентов-ингибиторов осадкообразования (далее – ингибиторов) широко используются органические фосфаты (органофосфаты – organophosphates): фосфоновые кислоты, фосфонокислоты, аминоалкиленовые фосфонокислоты, эфиры фосфоновых кислот и органические поликислоты (Nosokawa, 1999; Cowan, 1976).

Классическая модель роста кристаллов (Гиббс, 1950; Вульф, 1952) включает несколько стадий: образование субмикроскопических зародышей твердой фазы (нуклеация), рост кристаллов и их агломерация. Ингибиторы препятствуют образованию зародышей и повышают «порог» пересыщения системы, замедляют рост кристаллов, воздействуют на их форму и размер, препятствуют агрегации.

Ингибитор адсорбируется на поверхности зародышей и блокирует их рост. Наблюдается пороговый, или субстехиометрический эффект, когда раствор находится в пересыщенном состоянии без образования осадка. Зародыши кристаллов, не достигшие критического размера, растворяются, а растущие кристаллы имеют искаженную кристаллическую структуру. Кристаллический осадок состоит из мелких частиц неправильной формы, который легко удаляется в виде мелкодисперсной взвеси. Наиболее высокую эффективность действия имеют ингибиторы, способные воздействовать на все стадии кристаллизации.

Влияние ингибиторов на кристаллизацию солей жесткости можно оценить различными методами (рентгенофазовый анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, электронная микроскопия и др.). Вопросам фундаментальных исследований кристаллизации и влияния на них химических соединений различной природы посвящено значительное количество научных публикаций (Tomson et al. 2003; Gunasekaran et al. 1997). Методы количественной оценки и сравнения эффективности ингибиторов практически не описаны в литературе и их выполнение является сложной задачей. Это обусловлено циркуляцией воды в замкнутом цикле с подпиткой и частичным удалением воды из цикла (продувка). В водооборотном цикле при попеременном нагревании и охлаждении воды кристаллизация проходит в динамическом режиме, постоянно меняется концентрация солей жесткости.

Для оценки эффективности ингибиторов обычно используют метод определения остаточной концентрации накипеобразующих ионов в надосадочной жидкости через определенные промежутки времени, позволяющий косвенно оценить интенсивность процессов кристаллизации (Чаусов, 2008). Низкая точность метода обусловлена сложностью техники разделения раствора и осадка и возможным образованием комплексов между ингибитором и ионами кальция и магния.

Методы изучения кристаллизации карбонатов измерением рН, светопропускания, электропроводности системы или массы осадка (Lopez-Masipe et al., 1996; Gomez-Morales et al., 1996; Tantayakom, 2005; Chen et al. 2005) ограничены жесткими требованиями к условиям проведения эксперимента. Общим недостатком перечисленных методов является то, что они не моделируют условия водооборотных циклов.

В настоящей статье описан метод оценки эффективности ингибиторов, моделирующий динамические условия осадкообразования, учитывающий показатели водооборотного цикла: коэффициент упаривания, индекс Ланжелье, температуру, рН и др. Метод описан на примере использования ингибиторов органофосфатов.

## Описание эксперимента

Для оценки эффективности ингибиторов в динамических условиях использована модельная лабораторная установка РМАС SCL-30P-2А (Великобритания) (рисунок 1). Методика эксперимента основана на определении давления в капиллярах теплообменника в результате образования накипи.



**Рисунок 1** Модельная установка «РМАС SCL-30P-2А»

В капилляры установки (материал капилляра – нержавеющая сталь, диаметр 1.1 мм, длина 1 м, скорость подачи растворов 10 мл/мин) при постоянном объеме и расходе подаются растворы хлорида кальция, магния и гидрокарбоната натрия. После смешивания и нагревания растворов до 90 °С на внутренних стенках капилляра происходит образование карбоната кальция, что приводит к повышению давления в капилляре. На цифровом табло фиксируются сведения о дифференциальном давлении в капиллярах. Программа автоматически записывает данные в созданный файл через установленные промежутки времени, которые выбираются и устанавливаются до начала процесса записи.

Интервал времени ( $\tau$ ), в течение которого образуется накипь в капилляре и увеличивается дифференциальное давление от нуля до определенной величины, использован в качестве показателя эффективности ингибирования осадкообразования. Данный показатель является относительной величиной и характеризует снижение скорости образования осадка в капилляре. Эффективность ингибитора и оптимальное значение его концентрации может быть оценено по величине приращения давления в капилляре за определенный промежуток времени.

В качестве ингибиторов осадкообразования использовали следующие кислоты: оксиэтилидендифосфоновую (ОЭДФ) аминотриметилфосфоновую (АТМФ) и адипиновую (АК) (Sigma-Aldrich). Параметры воды, используемой в экспериментах, при различных значениях коэффициента упаривания приведены в таблице 1.

**Таблица 1** Параметры воды при различных значениях коэффициента упаривания

Коэффициент упаривания	Щелочность, ммоль/л	Концентрация ионов, мг/л		рН	Индекс Ланжелье
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>		
1.0	5.0	49.9	12.7	7.5	0.7
1.1	5.0	55.3	14.1	8.4	1.7
1.5	6.8	75.3	19.4	8.6	2.2
2.0	9.0	100.1	25.7	8.8	2.5
2.5	11.3	125.3	32.3	8.9	2.9
3.0	13.5	150.2	38.6	9.0	3.1
3.5	15.7	175.4	45.2	9.1	3.3

## Результаты и их обсуждение

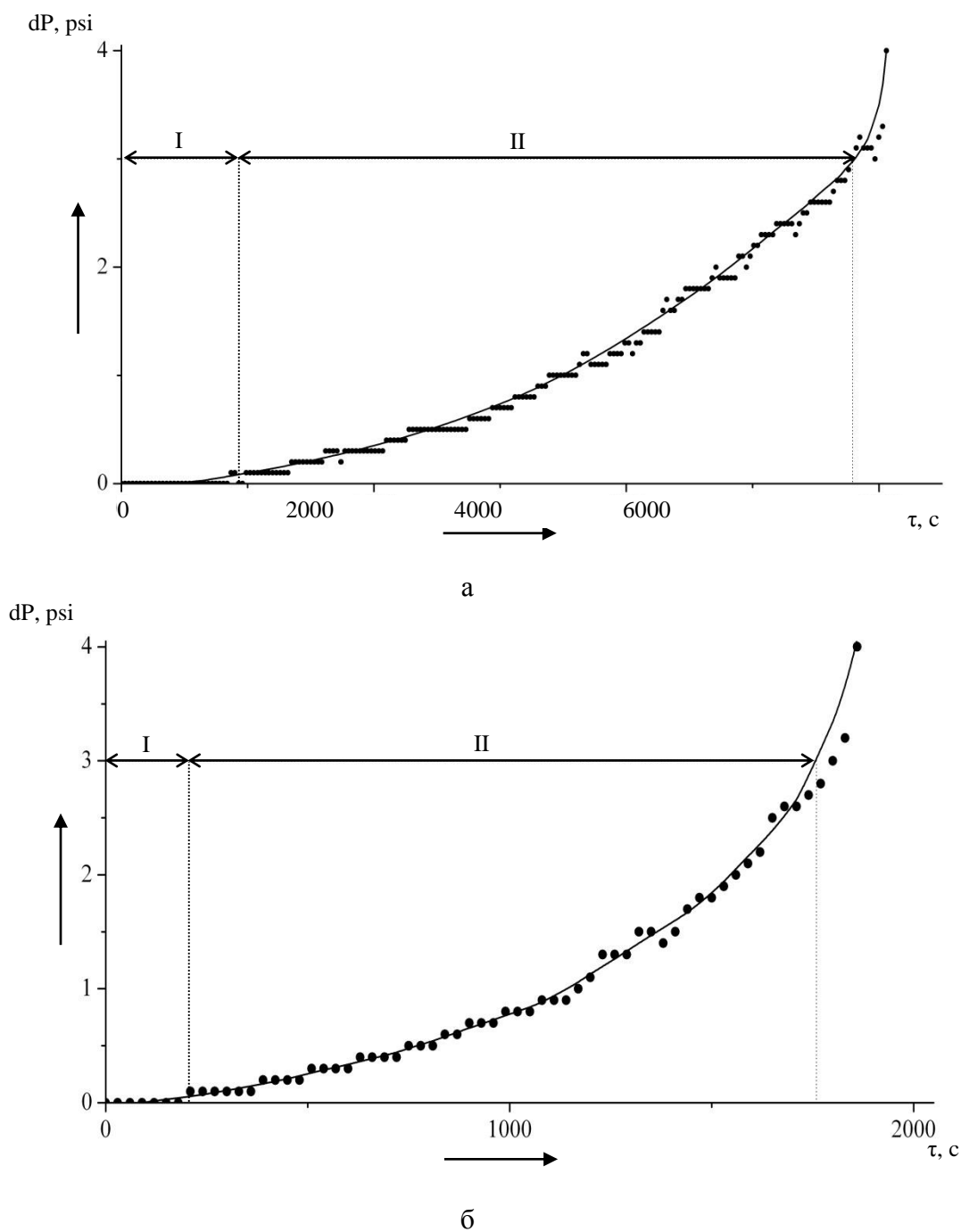
На рисунке 2 приведены экспериментальные кривые зависимости изменения дифференциального давления ( $dP$ ) во времени при непрерывной циркуляции модельной жидкости.

Можно выделить несколько участков: начальный (I стадия), на котором изменение давления не происходит, далее участок постепенного увеличения давления (II стадия) и, наконец, участок на котором наблюдается скачкообразный рост дифференциального давления.

Участок кривой без изменения давления характеризует стадию образования зародышей кристаллизации. Начало образования осадка на внутренних стенках капилляра сопровождается постепенным увеличением давления. Продолжительность данной стадии зависит от скорости роста кристаллов и степени диспергирования в системе. Последний участок резкого роста давления свидетельствует о полном зарастании капилляра осадком.

Как видно на рисунке 2, в модельной системе при коэффициенте упаривания 1.1 ( $LSI = 1.7$ ) интервал времени до полного зарастания капилляра в 3 раза выше, чем в си-

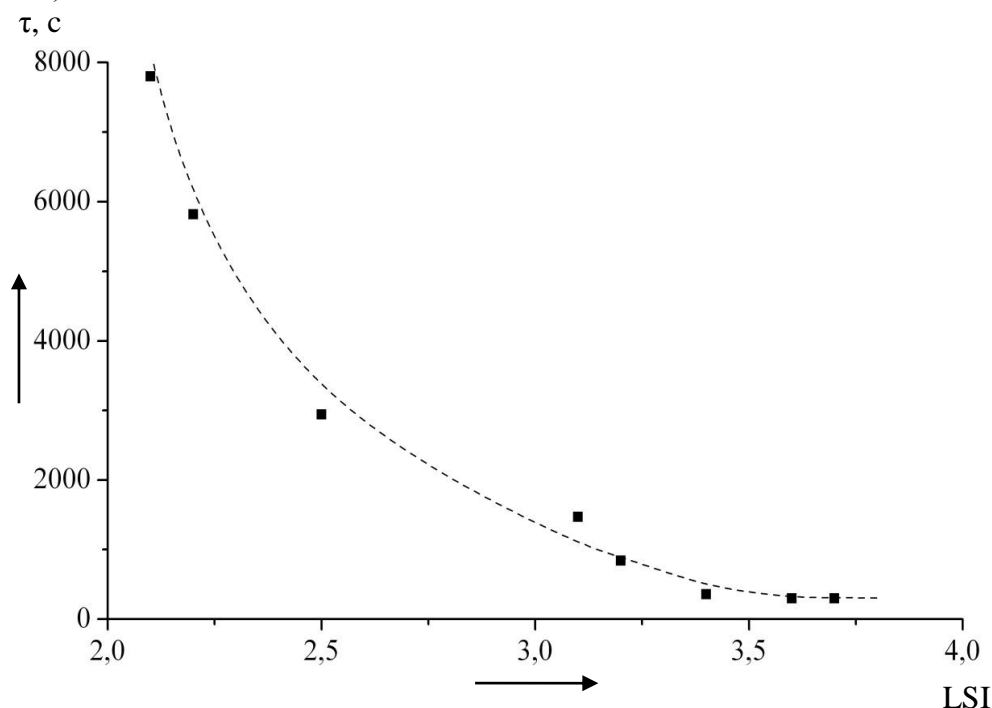
стеме с КУ 3.0 ( $LSI = 3.1$ ), причем характер этой зависимости при различных КУ не меняется, что свидетельствует о том, что механизм формирования и роста кристаллов остается неизменным, изменяется лишь скорость кристаллизации.



**Рисунок 2** Зависимость давления от продолжительности осадкообразования при КУ = 1.1 (а) и 3.0 (б)

Повышение КУ от 3 до 3.5 приводит к интенсивному осадкообразованию практически с начального этапа циркуляции. Продолжительность безосадочного функционирования системы при росте коэффициента упаривания до значения 3.5 резко снижается – почти в 20 раз. В системе с высоким значением КУ практически исчезает участок без изменения давления, что свидетельствует о высокой скорости зародышеобразования и росте кристаллов. Характер зависимости продолжительности осадкообразования ( $\tau$ ) от

значений индекса Ланжелье подтверждает полученные данные о состоянии системы и позволяет установить оптимальное значение коэффициента упаривания, равное трем (рисунок 3).



**Рисунок 3** Зависимость продолжительности осадкообразования ( $\tau$ ) от значения индекса Ланжелье (LSI)

Эксперименты, проведенные на модельной установке, показали высокую эффективность ингибиторов накипеобразования на основе органических фосфатов в ограниченном диапазоне значений индекса Ланжелье (таблица 2). В системах с КУ 3.0 АТМФ и ОЭДФ увеличивают продолжительность осадкообразования в среднем в 2.8 раза по сравнению с контрольным опытом.

При равных концентрациях ОЭДФ, имеющей в составе две фосфонатные группы, менее эффективна, по сравнению с АТМФ, которая содержит три фосфонатные группы. В системе с рН 8–9 (рН водооборотных циклов) фосфонатные группы АТМФ и ОЭДФ диссоциируют и лишь одна фосфонатная группа остается частично недиссоциированной (Browning and Fogler, 1996; Wen et al., 2004). В связи с этим, несмотря на равную концентрацию, как по сухому веществу, так и по массе органического фосфора, АТМФ обладает большей эффективностью.

Адипиновая кислота практически не влияет на продолжительность осадкообразования. В связи с тем, что на поверхности кристаллов карбонатов находится слой поляризованных молекул воды, молекулы ингибиторов должны иметь сильно отрицательно заряженные функциональные группы, способные разрушить гидратную оболочку (Geffroy et al., 1999). Отсутствие ингибирующего действия в системе с АК объясняется тем, что энергия адсорбции карбоновой кислоты значительно ниже по сравнению с органофосфатами и для взаимодействия с поверхностью необходимо наличие 15 и более карбоксильных групп в молекуле (Weijnen and Van Rosmalen, 1985).

Как видно из таблицы 2, смеси АТМФ с адипиновой кислотой имеют одинаковую эффективность, как и АТМФ с концентрацией в 4 раза больше. Синергизм ингибирующего действия можно объяснить их взаимодействием со стабильными комплексами ионов кальция на поверхности зародышей. При этом двухосновные карбоновые кислоты

способствуют растворению зародышей карбоната кальция с фосфонатом, и молекулы последнего высвобождаются для блокировки последующих активных центров роста поверхности.

**Таблица 2** Влияние композиций органических фосфатов и карбоновых кислот на продолжительность стадий осадкообразования

Наименование и концентрация (мг/л) добавки	Продолжительность осадкообразования, мин					
	KY = 1.1 LSI = 1.7 RI = 5.8			KY = 3.0 LSI = 3.1 RI = 3.4		
	I ст.	II ст.	Общая	I ст.	II ст.	Общая
Контроль (без добавок)	16.5	83.5	100.0	3.5	26.5	30.0
АК (1 мг/л)	17.0	87.0	104.0	3.5	28.0	31.5
ОЭДФ (0.05 мг/л)	32.0	128.0	160.0	4.0	30.0	34.0
АТМФ (0.05 мг/л)	44.0	145.0	189.0	12.0	40.0	52.0
АТМФ (0.2 мг/л)	–	–	–	33.0	106.0	139.0
АТМФ (0.05 мг/л) + АК (0.5 мг/л)	109.0	261.0	370.0	33.0	86.0	119.0
АТМФ (0.05 мг/л) + АК (1.0 мг/л)	–	–	–	60.0	114.0	174.0

Этим объясняется увеличение продолжительности стадии зародышеобразования (I участок кривой), а также в некоторой степени стадии роста кристаллов (II участок кривой), поскольку двухосновные карбоновые кислоты способны также разрыхлять и растворять образовавшиеся отложения карбонатов.

Как показали наши исследования, синергизм ингибирующего действия наблюдается и для других дикарбоновых кислот: щавелевой, янтарной и глутаровой, однако является менее выраженным.

Таким образом, с использованием установки РМАС SCL-30P-2A была выполнена оценка стабильности модельной системы при различных значениях коэффициента упаривания. Доказано, что при увеличении коэффициента упаривания продолжительность осадкообразования уменьшается в равной степени, как для стадии зародышеобразования, так и для стадии роста и агломерации кристаллов. Установлено оптимальное значение коэффициента упаривания для выбранной модельной системы, равное 3.0. Результаты экспериментов показали высокую эффективность ингибиторов накипеобразования на основе органических фосфатов в пределах ограниченного диапазона значений индекса Ланжелъе. При оптимальном значении коэффициента упаривания (3,0) органофосфаты (в частности, АТМФ и ОЭДФ) увеличивают продолжительность осадкообразования в среднем в 2,8 раза по сравнению с контролем; дикарбоновые кислоты (адипиновая) практически не влияют на продолжительность осадкообразования. Установлено, что для композиции органофосфата (АТМФ) с дикарбоновой кислотой (АК) при их соотношении 1 : 20 обладает характерно наличие эффекта синергизма, что обеспечивает для указанной системы такую же эффективность ингибирующего действия, как АТМФ с концентрацией в 4 раза больше, чем в композиции.

## Литература

- Hosokawa T. *Kurita Handbook of Water Treatment*. 1999 Tokyo, Kurita Water Industries Ltd.
- Cowan J.C. *Water-formed scale deposits*. 1976 Houston, Tex., Gulf Publishing Company.
- Гиббс Дж.В. *Термодинамические работы*. 1950 Москва, Гостехиздат.
- Вульф Ю.В., Млодзеевский А.Б. *Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии* 1952 Москва, Гостехиздат.
- Tomson M. B. et al. *Mechanisms of mineral scale inhibition* 2003 SPE production & facilities. Vol. 18, № 3. P. 192-199.
- G. Gunasekaran et al. *Inhibition by phosphonic acids – an overview* 1997 Anti-Corrosion Methods and Materials. Vol. 44, № 4. P. 248-259.
- Чаусов, Ф.Ф. *Влияние адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из сильно-пересыщенных растворов*. 2012 Химия и химическая технология. Т. 55, № 1. С. 32–37.
- López-Macipe A., Gómez-Morales J., Rodriguez-Clemente R. *Calcium carbonate precipitation from aqueous solutions containing Aerosol OT*. 1996 J. of crystal growth. Vol. 166, № 1. – P. 1015-1019.
- Gomez-Morales J. Torrent-Burgues J., Rodriguez-Clemente R., *Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions*, 1996 J. of crystal growth. Vol. 169, № 2. P. 331-338.
- Tantayakom V. et al. *Scale inhibition study by turbidity measurement* 2005 J. of colloid and interface science. Vol. 284, № 1. P. 57-65.
- Chen T., Neville A., Yuan M., *Assessing the effect of Mg<sup>2+</sup> on CaCO<sub>3</sub> scale formation–bulk precipitation and surface deposition* 2005 J. of Crystal Growth. Vol. 275, № 1, P. 1341-1347.
- Browning, F. H., Fogler H. S., *Effect of precipitating conditions on the formation of calcium-HEDP precipitates* 1996 Langmuir. Vol. 12, № 21. P. 5231–5238.
- Wen R. et al. *Studies on Complexation of ATMP, PBTCА, PAA and PMAA with Ca<sup>2+</sup> in Aqueous Solutions* 2004 Chemical Research in Chinese Universities. Vol. 20, № 1. P. 36-39.
- Geffroy C. et al. *Surface complexation of calcite by carboxylates in water* 1999 J. of Colloid and Interface science. Vol. 211, № 1. P. 45–53.
- Weijnen M.P.C., Van Rosmalen G.M. *Adsorption of phosphonates on gypsum crystals* J. of Crystal Growth. 1986. Vol. 79, № 1. P. 157–168.