

Кочмарський В.З.

Національний університет водного господарства і природокористування

Гаєвський В.Р.

Національний університет водного господарства і природокористування

Куба В.В.

Національний університет водного господарства і природокористування

Соляк Л.В.

Національний університет водного господарства і природокористування

МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ІНГІБІТОРІВ НА ВІДКЛАДЕННЯ У ВОДНИХ ТЕПЛОНОСІЯХ

Утворення твердого карбонату кальцію описується реакцією депротонізації гідрокарбонатного іона в полі іона кальцію. Внаслідок цього для прогнозування кальцієвих відкладень коректно застосовувати карбонатний індекс (CI), критичне значення якого для малокоцентрованих вод щодо виділення CaCO_3 дається виразом $CI_{cr}(H^+, t) = L_{\text{CaCO}_3}(t) \cdot (H^+) / K_2(t)$, де (H^+) – активна концентрація іонів водню, K_2 – константа дисоціації другого порядку вугільної кислоти, t – температура. Використовуючи поняття карбонатного індексу сформульовано рівняння для швидкості зміни концентрації іонів Ca^{2+} (кінетичне рівняння для Ca^{2+}), яке адекватно описує дослідні дані щодо виділення твердого CaCO_3 з модельного розчину. Досліджувалась дія фосфонатних інгібіторів на швидкість виділення CaCO_3 . Встановлено, що такі інгібітори змінюють кінетичну константу в кінетичному рівнянні, але не змінюють його вигляду. Дія інгібіторів ґрунтується на блокуванні зон росту зародків. Концентрація інгібіторів, яка гальмує ріст зародків, залежить не лише від умов на їхній поверхні, але і від дифузійного переносу інгібітора до зародка, тобто від кінематичних властивостей і температури середовища. Сила інгібітора пропорційна до площі поверхні зародка, що контролюється молекулою інгібітора, тому інгібітори з більшими розмірами та масою, що мають більше функціональних груп, за інших рівних обставин більш ефективні. Інгібітори за їхньою силою (ефективністю) можна розмістити в такий ряд:

$$АФК < ОЕДФК < НТФК < ПМК < ПАК ,$$

де АФ – амінофосфонова, ОЕДФ – оксиетилідендифосфонова, НТФ – нітрлотриметилфосфонова, ПМ – полімелікова, ПА – поліакрилова кислоти.

Мольна концентрація інгібітора, потрібна для гальмування відкладень, пропорційна до логарифма індексу насичення. Додавання інгібітора збільшує індекс насичення, що, у свою чергу, вимагає збільшення концентрації інгібітора. Отже, повністю зупинити відкладення інгібіторами неможливо. Інгібітори лише гальмують швидкість відкладень до прийнятної величини, наприклад, для часу між двома планово-попереджувальними ремонтами.

Ключові слова: реакція депротонізації, карбонатний індекс, кінетичне рівняння, сила інгібітора, ефективна концентрація інгібітора.

Постановка проблеми. Майже у всіх тепло-технічних системах, де теплоносієм є сира або частково пом'якшена вода, виникають проблеми, пов'язані з відкладеннями чи корозією. У таких випадках поверхні теплообміну покриваються шаром речовини з коефіцієнтом теплопровідності, меншим, ніж у конструкційного матеріалу теплообмінника [1; 2]. Наприклад, коефіцієнт теплопровідності міді $\lambda_m = 395 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, котлової сталі Ст. 20, $\lambda_{ст} = 54.3 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, а коефіцієнт

теплопровідності карбонатних відкладень, $\lambda_v = 1.3 - 2.5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, **тобто у тридцять разів менший, ніж у Ст.-20.** Можна показати [3; 4], що коефіцієнт теплопровідності стінки теплообмінника (далі – ТО) товщиною 1.5 мм, яка покрита шаром відкладень товщиною 1мм з коефіцієнтом теплопровідності $\lambda \approx 2.5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, зменшується приблизно у 10 разів порівняно з чистою.

Проте це **не єдина проблема**, пов'язана з відкладеннями. Зниження теплопровідності стінок

трубних систем у котлах через відкладення веде до їх перегріву з вогневої сторони, де температура може зрости до 900÷1500°C, через що екранні труби деформуються і тиском котлової води розриваються. Крім того, під відкладеннями виникає піттингова корозія, що характерно для парогенераторів АЕС [5], – усе це може спричинити аварії з важкими наслідками. Відкладення також збільшують гідравлічний опір системи та витрату енергії на переміщення теплоносія, що теж аварійно небезпечно. Причиною відкладень у теплообмінниках є виділення в об'ємі води та на граничних поверхнях солей твердості CaCO₃, MgCO₃, CaSiO₂, CaHPO₄ і за високих температур – корозія обладнання з утворенням залізоокисних сполук типу Fe(OH)₂, Fe₂O₃, FeO, Fe₃O₄.

Постановка завдання. Метою статті є аналіз умов виділення твердих сполук CaCO₃, протидія відкладенням комплексонами типу оксиетилідендифосфонові (ОЕДФК) CH₃СОН(РО(ОН)₂)₂ та нітрлотриметилфосфонові (НТФК) N(H₂СРО(ОН)₂)₃ кислот.

Виклад основного матеріалу дослідження. Вибір інгібіторів зумовлений успішним їх застосуванням у великій енергетиці під час видобутку нафти та газу, металургії та в інших галузях і перспективою їх використання в комунальному господарстві [2; 4].

CaCO₃, який унаслідок малої розчинності є найпоширенішим утворювачем відкладень у водах з рН < 10, формується переважно за схемою [6]:



за умови, що вміст карбонатів, зокрема активність гідрокарбонатних іонів (HCO₃⁻), перевищує активну концентрацію насичення (HCO₃⁻)_s,

$$(\text{HCO}_3^-) > (\text{HCO}_3^-)_s = \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{K_2} \cdot \frac{(\text{H}^+)}{(\text{Ca}^{2+})}, \quad (2)$$

де L_{CaCO₃} – добуток розчинності CaCO₃, визначений безпосередньо для досліджуваної водної системи; (...) – активності іонів із врахуванням відповідних іонних комплексів; K₂ – термодинамічна константа рівноваги дисоціації вугільної кислоти другого ступеня.

Механізм (1) відповідає **депротонізації бікарбонатів у полі іонів кальцію**.

З рівняння (1) випливає, що для помірковано лужних середовищ швидкість утворення CaCO₃ залежить від комплексу, який називають **карбонатним індексом**:

$$\text{CI} = (\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{HCO}_3^-). \quad (3)$$

Комбінуючи (2) та (3), знаходимо, що **критичний щодо утворення CaCO₃ карбонатний індекс** дається виразом:

$$\text{CI}(\text{H}^+, t)_{cr} = \frac{L_{\text{CaCO}_3}(t)}{K_2(t)} \cdot (\text{H}^+) \quad (4)$$

і для слабосолоних вод залежить лише від активності водневих іонів та температури.

Зауважимо, що в концентрованих водних системах добуток розчинності є функцією від їхнього складу.

На рис. 1 зображено лінії сталих значень log(CI_{cr}) які стосуються **слабосолоних гідрокарбонатних вод**.

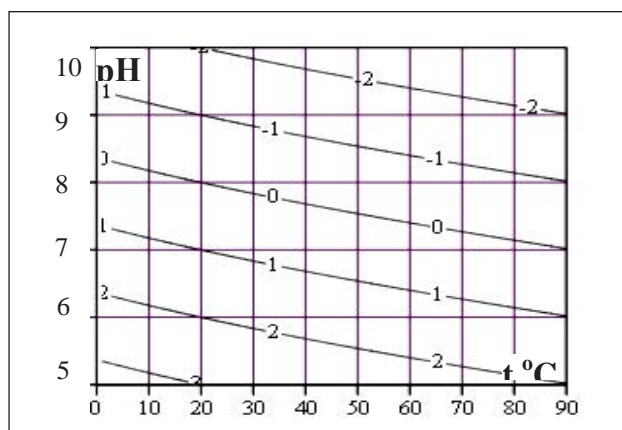


Рис. 1. Лінії – сталі значення lg(CI), (мМ/дм³)², залежно від рН та температури води.

Бачимо, що величина критичного індексу з ростом температури і рН зменшується. Тобто підвищення температури та лужності сприяє утворенню твердого CaCO₃. Наприклад, з діаграми рис. 1 випливає, що зона стабільності води з CI = 20 (мМ/дм³)² (log(20) = 1.3) знаходиться у межах:

$$5.7 < \text{pH} < 7.0, \quad 0^\circ\text{C} < t < 90^\circ\text{C},$$

тобто практично у всьому діапазоні температур (0÷90)°C такі води за рН > 7 здатні до виділення твердого CaCO₃. Підтвердженням того, що утворення CaCO₃ відбувається за механізмом (1) і що за рівнянням (3) карбонатний індекс є адекватною координатою реакції утворення CaCO₃, є результати експериментів із виділення CaCO₃ із системи «Ca(OH)₂ + НОН + СО₂» в умовах дегазації СО₂ продувкою повітрям.

Початкові параметри насиченої СО₂ системи: рН = 6.11; рСО₃ = 6.14; р(Ca²⁺) = 3.09; [СО₂] = 2.16 мМ/дм³; CI = 40.8, CI_{cr} = 85(мМ/дм³)².

Кінетичне рівняння для Ca^{2+} , яке ми використали для інтерпретації дослідів із виділення твердого CaCO_3 , виражається через карбонатний індекс і має такий вигляд:

$$\frac{d(\text{Ca}^{2+})}{dt} = K \cdot S_3(t) \cdot [CI_{cr} - CI(t)], \quad (5)$$

де (Ca^{2+}) – активна концентрація іонів Ca^{2+} , t – поточний час; K – кінетична стала; S_3 – поверхня зародків твердого CaCO_3 , за гомогенного формування зародків рівна сукупній поверхні зародків, на яких виділяється тверда фаза кальцію; інші позначення подані у (3) та (4).

Дослідні і розраховані за (6) величини порівнюються на рис. 2. З рис. 2 бачимо задовільне узгодження на ділянках $50 < i < 110$ та $i > 250$. На ділянці $110 < i < 250$ присутні інші супутні процеси, які рівнянням (5) не відображаються. Виділення CaCO_3 на рис. 2 починається, коли $CI_{cr} = 15.2 \text{ (мМ/дм}^3)^2$, що відповідає виміру з номером $i = 40$, після якого $CI_{cr}(H, t) < CI(t)$.

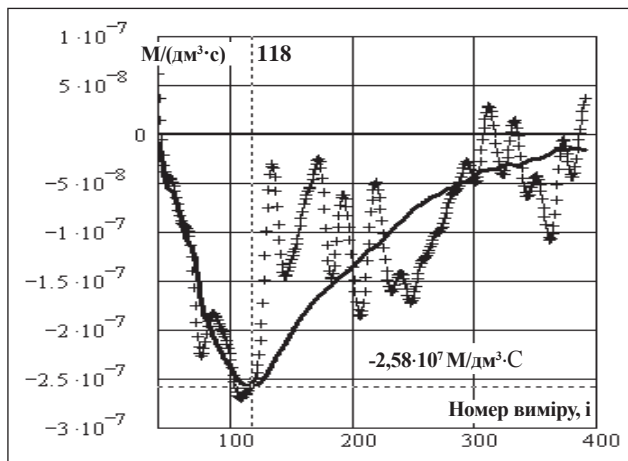


Рис. 2. Швидкості витрати іонів кальцію $d(\text{Ca}^{2+})/dt$. Суцільна – крива розрахунок за (5), ламана – дослідні дані. Горизонтальна штрихова лінія – мінімум кінетичної кривої, що відповідає номеру виміру $i_m=118$, $t_m=132$ хв від початку дослідів. Одиниці вимірювання на вертикальній осі, $\text{M}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$.

Як показали дослідження [6], фосфонатні інгібітори зменшують витрату іонів Ca^{2+} , впливаючи на величину кінетичної сталої K і на поверхню S_3 , але **не змінюють вигляду закону** (5).

Механізм дії фосфонатних комплексонів як інгібіторів відкладень досліджувався багатьма авторами, див. [2]. Він має такі основні канали:

- блокування багатовалентних катіонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2,3+}$ та ін.) через утворення міцних комплексів із ними; цю здатність кількісно характери-

зують **числом координації** (хелатуванням) – рівним числу катіонів, що є у сфері дії комплексу;

- блокування зон росту **зародків** на їхній поверхні, що гальмує ріст і витрату іонів Ca^{2+} ; що вимірюється залишковою концентрацією цих іонів;

- диспергуюча здатність фосфонатних комплексонів: сорбуючись на поверхні зародків іони комплексонів формують їхній поверхневий заряд, стабілізуючи так їхню дисперсію; ця здатність контролюється кінетикою розсіювання світла на дисперсії, у яку додано інгібітори.

Концентрації фосфонатів, необхідні для ефективного гальмування росту відкладень, розміщені переважно в межах $(1 \div 40) \text{ г/м}^3$, що для ОЕДФК становить $(5 \div 200) \text{ мМ/м}^3$, а для НТФК – $(2.5 \div 85) \text{ мМ/м}^3$ [6, 7]. Концентрації Ca^{2+} приблизно в тисячу раз більші $(1.0 \div 45) \text{ М/м}^3$, тому не можна говорити про стехіометричне комплексування, хоча і це можливе за високих концентрацій інгібітора.

Логічне пояснення субстехіометричної дії інгібіторів у межах дифузійної теорії зроблене в [7]. Приймавши, що одна молекула інгібітора блокує на зародку поверхню ΔS_i , для мольної концентрації інгібітора, здатної гальмувати ріст зародків, отримуємо такий вираз [7]:

$$C_{\mu, i} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{D_{s\mu}}{D_i} \right)^{1.5} \cdot \frac{C_{s\mu} \cdot R_g \cdot T}{(2\sigma_3 + \sigma_{3п} - \sigma_{пр}) \cdot N_A \cdot \Delta S_i} \cdot \ln(SI), \quad (6)$$

де $C_{s\mu}$ – мольна концентрація (М/м^3) компонента відкладень, концентрація якого у розчині найменша (іони кальцію, гідрокарбонату чи карбонату); R_g – газова стала; N_A – число Авогадро; σ_3 , $\sigma_{3п}$, $\sigma_{пр}$ – поверхневі енергії зародків на межі «зародок – поверхня» та «поверхня – розчин»; $D_{s\mu}$, D_i – коефіцієнти дифузії відповідного компонента відкладень та інгібітора; SI – індекс насичення, який визначається таким виразом:

$$SI = \frac{CI}{CI_{cr}}. \quad (7)$$

З нього випливає, що концентрація інгібітора, яка гальмує ріст зародків, залежить не лише від умов на поверхні зародків, але і від дифузійного переносу інгібітора до зародка, тобто від кінематичних властивостей середовища. І, найцікавіше, ця концентрація пропорційна до **логарифма індексу насичення та температури** розчину.

Крім того, інгібітори, гальмуючи ріст зародків, створюють умови для утворення їхньої великої

кількості малого розміру, що зумовлює підтримання в розчині більшого перенасичення. Будучи біполярними, вони абсорбуються поверхнею зародків і завдяки електростатичному відштовхуванню стабілізують дисперсію зародків.

Величину ΔS_i в (6) можна вважати «силою інгібітора». В [7] визначили величини ΔS_i для: амінофосфонової (АМ), $M_\mu = 97$, $\Delta S_i = 1.2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$; полімелікової (ПМ), $M_\mu = 800$, $\Delta S_i = 7.4 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$ та поліакрилової (ПА), $M_\mu = 5000$, $\Delta S_i = 1.8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$ кислот.

Порівнюючи ΔS_i , бачимо, що *полімерні молекули можуть бути ефективнішими інгібіторами порівняно з молекулами фосфонатів*.

Наша оцінка ΔS_i для НТФК за виразом (6) за $t = 20^\circ\text{C}$ дає величину $\Delta S_i(\text{НТФ}) = 2,8 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$, а для ОЕДФК – $\Delta S_i(\text{ОЕДФ}) = 2,1 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$ (8)

За величиною ΔS_i інгібітори можуть бути ранговані таким рядом:

$$\text{АФК} < \text{ОЕДФК} < \text{НТФК} < \text{ПМК} < \text{ПАК}. \quad (9)$$

Зауважимо, що з (6) випливає, що в оборотних системах для довільного початкового SI_0 всупереч загальній практиці *відсутня концентрація інгібітора*, за якої досягається повна зупинка росту відкладень, оскільки додавання інгібітора в оборотну воду автоматично збільшує SI і вимагає наступного збільшення його концентрації. Отже, інгібітори відкладень не можуть повністю припинити їх утворення та ріст, навіть за високих концентрацій. Проте, застосовуючи інгібітори, можемо контролювати швидкість росту відкладень на прийнятному для виробництва рівні, наприклад, на електростанціях впродовж періоду між двома планово-попереджувальними ремонтами.

Висновки. Відкладення, що виникають на технологічних поверхнях оборотних систем охолодження електростанцій і промислових підприємств внаслідок їхньої низької теплопровідності, призводять до зменшення коефіцієнта теплопередачі теплообмінних апаратів і пов'язаних із цим втрат. Крім того, вони збільшують гідравлічний опір і провокують процеси корозії та знижують надійність систем.

Основним складником відкладень є карбонат кальцію. Утворення кальцієвих відкладень пояснюється реакцією депротонізації гідрокарбонатного іона в полі іона кальцію та низькою розчинністю CaCO_3 . Внаслідок цього для прогнозування відкладень коректно застосовувати *карбонатний індекс*. Він також дає змогу отримати кінетичне рівняння для швидкості виділення твердого CaCO_3 .

Ефективним засобом зменшення інтенсивності карбонатних відкладень є інгібітори. Мольна концентрація інгібітора, потрібна для гальмування відкладень, залежить від логарифма індексу насичення. Проте додавання інгібітора його збільшує, що, у свою чергу, вимагає збільшення концентрації інгібітора. Отже, повністю зупинити відкладення так неможливо. Інгібітори лише гальмують швидкість росту відкладень, даючи змогу підтримувати їх ріст на прийнятному рівні.

Ефективність інгібіторів зручно описувати їхньою силою. Сила інгібітора пропорціональна до площі поверхні зародка, яка контролюється молекулою інгібітора. Внаслідок цього інгібітори, молекули яких мають більші розміри і масу, є, відповідно, з більшою кількістю активних груп за інших рівних обставин ефективніші (приклад: ОЕДФК, що має дві функціональні групи та НТФК, яка має їх три).

Список літератури:

1. Кочмарский В.З., Поспелов Д.Н. Состояние проблемы противонакипной обработки воды в СССР. Киев : Знание, 1986. 20 с.
2. Дриккер Б.Н. Предотвращение минеральных отложений и коррозии в системах водного хозяйства с использованием фосфорсодержащих комплексонов : докт. дисс. Москва : МХТИ им. Д. Менделеева, 1991. 459 с.
3. Кочмарский В.З., Кочмарский О.В. Відкладення в оборотних системах ТЕС. Теплова енергетика. Нові виклики часу / наук. ред. П.Й. Омеляновський, Й.С. Мисак. Львів : Укр. технол., 2009. 660 с. ISBN 978-966-345-194-7.
4. Гаєвський В.Р., Кочмарський В.З. Підвищення ефективності оборотних систем охолодження мінімізацією кальцій-карбонатних відкладень. Рівне : Видавн. НУВГП, 2018. 154 с. ISBN 978-966-327-38309.
5. Карзов Г.П. Проблемы и перспективы применения конструкционных материалов для горизонтальных парогенераторов. Мат. Раб. Совещ. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, 2011. 10 с.
6. Гаєвський В.Р. Кристалізація CaCO_3 з гідрокарбонатних розчинів. *Вісник РДТУ*. Рівне, 2000. Вип. 3 (5). Ч. I. С. 233–242.
7. Pritchard A.M. Deposition of hardness salts. *Fouling Science and Technology* / L.F. Melo et. al. (eds.). Kluwer Academic Publishers, 1988. P. 261–273.

Kochmarskii V.Z., Gajevskiy V.R., Kuba V.V., Soliak L.V. MODELING THE IMPACT OF INHIBITORS ON DEPOSITION IN WATER HEAT – TRANSFER AGENTS

The formation of solid calcium carbonate is described by the deprotonation reaction of the hydrocarbonate ion in the calcium ion field. Consequently, to predict calcium deposits, it is correct to use a carbonate index (CI), the critical value of which for low-concentrated waters with respect to CaCO₃ formation is given by the expression $CI_{cr}(H^+, t) = L_{CaCO_3}(t) \cdot (H^+) / K_2(t)$, (H⁺) – active concentration of hydrogen ions, K₂ is the second-order dissociation constant of carbonic acid, t-temperature. Using the concept of carbonate index the equation for the rate of change Ca²⁺ ions concentration (kinetic equation for Ca²⁺) has been formulated which adequately describes the experimental data on the formation of solid CaCO₃ from the model solution. The impact of phosphonate inhibitors on the rate of CaCO₃ formation has been investigated. Such inhibitors have been found to alter the kinetic constant in the kinetic equation but do not change its form. The influence of the inhibitors is based on blocking the growth zones of the CaCO₃ nuclei. The concentration of inhibitors that inhibit the growth of nuclei depends not only on the conditions on their surface, but also on the diffusion transfer of the inhibitor to the nucleus, i.e. the kinematic properties and temperature of the solution. The strength of the inhibitor is proportional to the surface area of the nucleus, which is controlled by the molecule of the inhibitor, so inhibitors with a larger size and mass having more functional groups under other equal circumstances are more effective. Inhibitors by their strength (effectiveness) can be placed in a row:

$$AF < OEDF < NTF < PM < PA,$$

where AF is aminophosphonic, OEDF is oxyethylidenediphosphonic, NTF is nitrilotrimethylphosphonic, PM is polymelic, PA is polyacrylic acids.

The molar concentration of inhibitor required for inhibition of deposits is proportional to the logarithm of the saturation index. Adding an inhibitor increases the, saturation index which in turn requires an increase in the inhibitor concentration. Therefore, it is not possible to completely stop the deposition by inhibitors. Inhibitors only slow down the rate of deposition to an acceptable value, for example, for the time between two scheduled preventive repairs.

Key words: *deprotonation reaction, carbonate index, kinetic equation, inhibitor strength, effective inhibitor concentration.*