

Российская Академия наук
Уральское отделение
Физико-технический институт



Удмуртский
государственный
университет

ПРЕПРИНТ

Ф. Ф. Чаусов

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ
ИНГИБИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ОРГАНОФОСФОНАТАМИ**

Ижевск 2004

Российская Академия наук

Уральское отделение

Физико-технический
институт

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Удмуртский государственный
университет

ПРЕПРИНТ

Ф. Ф. Чаусов

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ
ИНГИБИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ОРГАНОФОСФОНАТАМИ**

Под редакцией С. С. Савинского

Ижевск 2004

ББК 22.37
Ч-26
УДК 538.9:548.5

Чаусов Ф. Ф. К вопросу о механизме ингибирования кристаллизации органофосфонатами. Препринт. / Под ред. С. С. Савинского. Ижевск: Удмуртский ИЦ УрО РАН — УдГУ, 2004. — 76 с., 18 илл., 1 табл. — Библиогр.: 46 назв.

В работе рассматривается вопрос о механизме ингибирующего действия органофосфонатов на рост ионных кристаллов из пересыщенных водных растворов, в частности, о механизме действия известных ингибиторов солеотложений — оксиэтилидендифосфоновой и нитрилотриметилфосфоновой кислот, а также их производных.

Показано, что, исходя из гипотезы об адсорбции частиц ингибитора на фасетках (террасах роста) кристаллов, можно теоретически объяснить экспоненциальную зависимость скорости кристаллизации от концентрации ингибитора, ранее наблюдавшуюся в эксперименте.

Предложены математические модели, позволяющие определить критическую концентрацию ингибитора в области малых и высоких значений относительного пересыщения раствора и рассчитать необходимую дозировку ингибитора.

Для научных и инженерно-технических работников, аспирантов, студентов физических и химических специальностей.

Ответственный редактор канд. физ.-мат. наук С. С. Савинский
Рецензент доктор физ.-мат. наук, лауреат Государственной премии СССР, профессор В. А. Журавлёв

ББК 22.37

© Ф. Ф. Чаусов, 2004.
© Физико-технический институт УрО РАН,
Удмуртский государственный университет, 2004.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Литературный обзор	8
2. Постановка задачи	16
3. Феноменологическая модель кристаллизации при адсорбции частиц ингибитора на фасетках	17
4. Атомистическая модель адсорбционного ингибирования кристаллизации	36
5. Ингибирование роста кристаллов в сильно пересыщенных растворах	53
Заключение	64
Обозначения	67
Литература	72

ВВЕДЕНИЕ

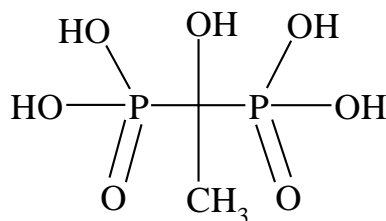
Влияние адсорбантов (примесей, адсорбирующихся на поверхности кристалла) на процессы кристаллизации наблюдалось достаточно давно и качественно описано в ряде классических работ, например, [1]. В общем случае, частицы любой примеси, присутствующей в растворе, в той или иной мере адсорбируются растущим кристаллом и, соответственно, влияют на процесс кристаллизации. Аналогично, наличие частиц примеси, адсорбированных на поверхности кристалла или замурованных в его объёме, влияет и на процесс растворения кристалла.

Эти эффекты представляют практический интерес для решения целого ряда практических задач. Так, вредное влияние примесей учитывается, как в процессах массовой кристаллизации, так и в процессах выращивания монокристаллов. Вместе с тем, во многих отраслях науки и техники влияние адсорбантов на процессы кристаллизации целенаправленно используется для ингибирования (замедления или полного предотвращения) кристаллизации. Так, этилцеллозольв и другие производные этиленгликоля используются для предотвращения кристаллизации влаги из реактивных топлив при низких температурах. Добавки органических кислот используются для предотвращения кристаллизации сахара при пищевом консервировании.

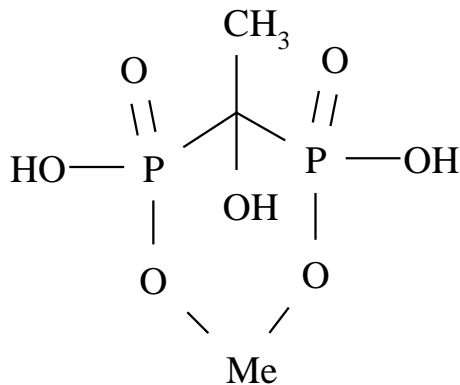
Большое практическое значение имеет ряд задач, связанных с ингибированием кристаллизации ионных соединений. Рост ионных кристаллов из разбавленных растворов имеет ряд особенностей, выделяющих эти процессы. В частности, практически во всех случаях рост кристаллов идёт послойно, с образованием кристаллов, хорошо огранённых низкоиндексными гранями. К этой группе относится кристаллизация многих малорастворимых соединений щёлочноземельных металлов — гидратированных алюминатов кальция (продуктов отверждения цемента), апатитов (структурных элементов костей и зубов), карбонатов и сульфатов кальция, магния и бария (компонентов накипных отложений). Образование накипных отложений в теплотехническом и нефтепромысловом оборудовании резко снижает его эффективность и повышает эксплуатационные энергозатраты. Кристаллизация тех же соединений в нефтеносных пластах снижает проницаемость пласта и дебит эксплуатационных

скважин. Нарушение процессов метаболизма кальция в костной и зубной ткани приводит к ряду заболеваний. В ряде случаев возникает необходимость в замедлении схватывания цементных растворов.

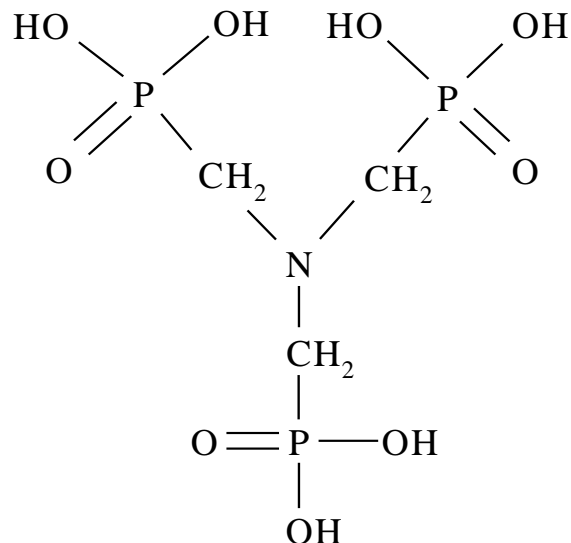
В качестве эффективных ингибиторов для решения этих задач большое применение получили некоторые органические соединения, способные адсорбироваться на поверхности соответствующих кристаллов, например, комплексоны группы органофосфонатов [2 — 7]. Так, в качестве ингибиторов накипеобразования в теплотехническом и нефтепромысловом оборудовании и регуляторов метаболизма кальция в костной и зубной ткани практическое применение получили оксиэтилидендифосфоновая (ОЭДФ, HEDP, этидроновая) кислота



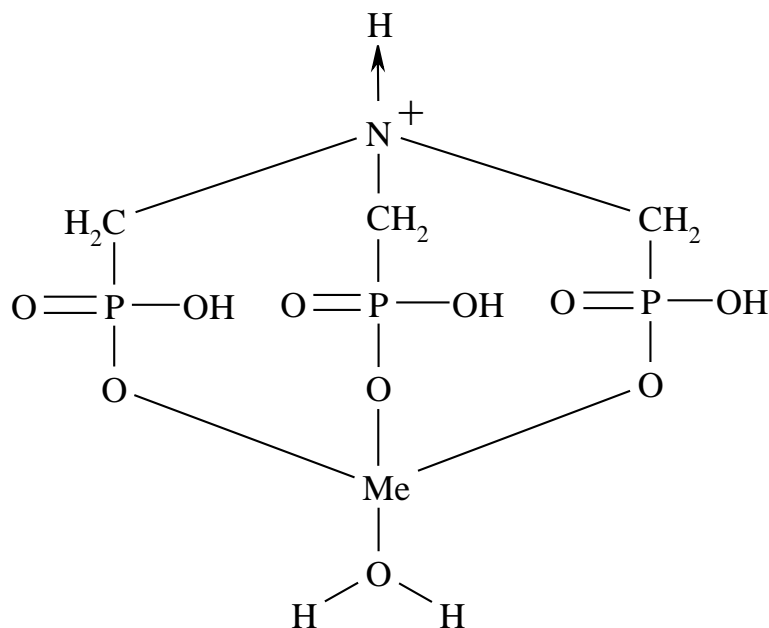
и её комплексы с металлами типа



В качестве ингибиторов накипеобразования и регуляторов сроков схватывания цемента широко применяются также нитрилотриметилфосфоновая (НТФ, АТМР) кислота



и её комплексы с металлами типа



(в частности, достаточно хорошо изучена структура комплекса НТФ кислоты с кальцием [8]).

Вместе с тем, теоретические представления о механизме влияния этих соединений на процессы роста ионных кристаллов далеки от совершенства и сводятся, в основном, к констатации очевидного факта, что механизм действия ингибиторов указанного класса связан с адсорбцией на поверхности кристалла [3, 9 — 13]. Вместе с тем остаётся невыясненным, каким образом адсорбция ингибитора на поверхности кристалла снижает ско-

рость кристаллизации вплоть до полного её торможения даже в сильно пересыщенных растворах.

Выяснение механизмов влияния адсорбатов на процессы кристаллизации имеет большое практическое значение, так как позволяет получить априорные количественные оценки влияния определённых адсорбатов на возможность образования кристаллов тех или иных соединений и кинетику их кристаллизации. Это даёт возможность сократить трудоёмкость и стоимость разработки технологических режимов ингибирования кристаллизации и существенно повысить надёжность предотвращения накипеобразования в теплотехническом и нефтепромысловом оборудовании.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Указания на то, что механизм действия ингибиторов кристаллизации некоторым образом связан с их адсорбцией на поверхности кристаллов, принадлежат авторам целого ряда работ.

Так, в работе [10] даётся количественная оценка степени заполнения поверхности, необходимой для ингибирования кристаллизации: «Установлено, что для полного ингибирования процесса кристаллизации достаточно экранирования от 10% поверхности твёрдой фазы».

Большой объём экспериментальных количественных данных по адсорбции комплексов органофосфонатов и других ингибиторов содержится в работе Томсона и др. [11]. Авторы этой работы показали, что адсорбция этих ингибиторов в практически важном интервале их концентраций (порядка 10^{22} м⁻³, или 10^{-2} моль/м³) описывается законом Генри

$$\lambda = K_A C, \quad (1.1)$$

где λ — поверхностная концентрация ингибитора, м⁻²; C — объёмная концентрация ингибитора, м⁻³; K_A — константа адсорбции, м. Величина K_A с точностью до предэкспоненциального множителя определяется энергией адсорбционного взаимодействия (глубиной потенциальной ямы для частицы ингибитора на поверхности кристалла).

Как показано в рассматриваемой работе, в водных средах даже с высокой жёсткостью (ниже ~ 50 моль/м³ ионов кальция) НТФ кислота образует в основном монокальциевый комплекс, хорошо растворимый в воде и в то же время сильно адсорбируемый поверхностью кристаллов солей щелочноземельных металлов. В случае адсорбции монокальциевого комплекса НТФ кислоты на поверхности кальцита $K_A = 2,7 \cdot 10^{-4}$ м. В случае адсорбции того же комплекса на поверхности барита $K_A = 2,2 \cdot 10^{-4}$ м.

Также в работе [11] показано, что время индукции кристаллизации барита экспоненциально возрастает с увеличением концентрации однокальциевого комплекса НТФ кислоты

(рис. 1.1). Под временем индукции τ в экспериментальной практике понимают время от начала процесса кристаллизации до образования кристаллов, обнаруживаемых используемым аналитическим методом. Таким образом, вообще говоря, время индукции зависит от используемого аналитического метода, и физический смысл имеет лишь отношение времени индукции в присутствии ингибитора к времени индукции в отсутствие ингибитора.

Полагая, что скорость роста кристалла обратно пропорциональна времени индукции, можно прийти к выводу, что зависимость скорости кристаллизации от концентрации ингибитора (комплекса НТФ кислоты) описывается зависимостью вида

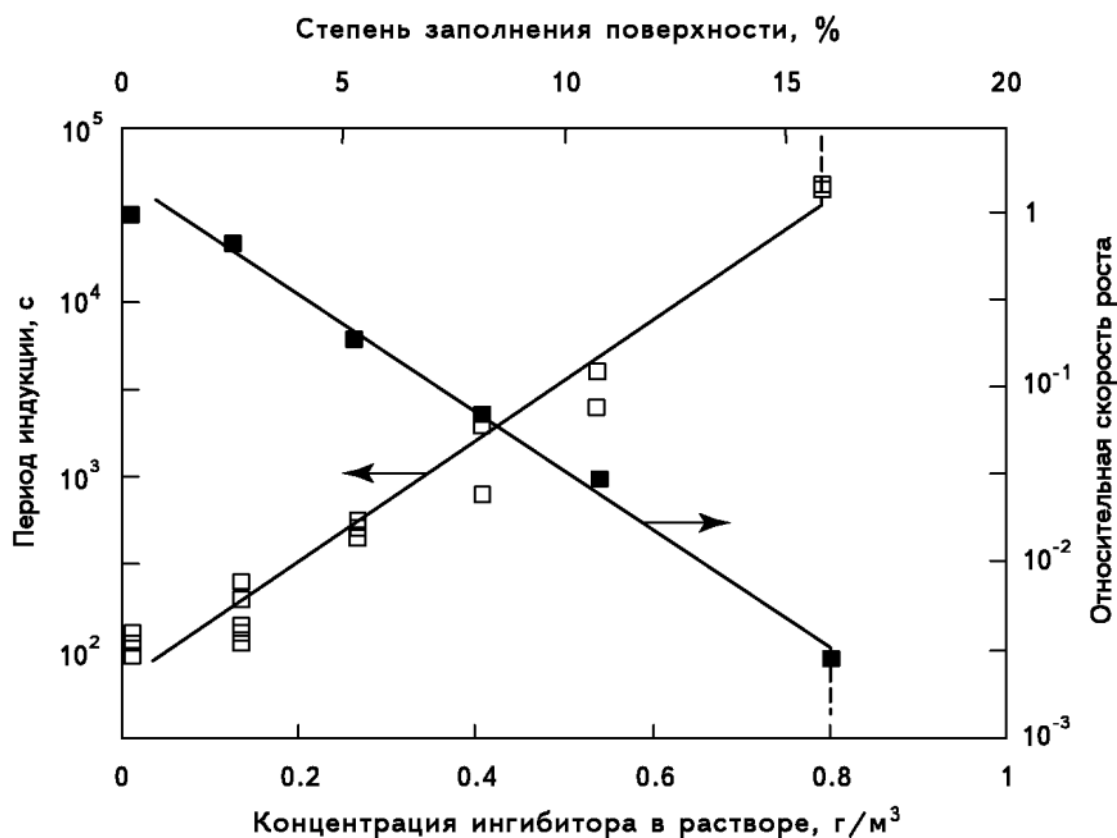


Рис. 1.1. Зависимость периода индукции τ кристаллизации барита (по данным [11]) и относительной скорости кристаллизации $w(C)/w(0)$ (полученной оценкой $w \propto \tau^{-1}$) от концентрации ингибитора в растворе C и степени заполнения поверхности Θ [сплошные линии получены из теоретической модели (3.30)].

$$w(C) = w(0)\exp(-K_i C), \quad (1.2)$$

где C — концентрация ингибитора, K_i — некоторая константа, не зависящая от концентрации ингибитора, которую можно назвать константой эффективности ингибирования. В полулогарифмических координатах зависимость (1.2) имеет линейную анаморфозу и, как видно из рис. 1.1, экспериментальные данные действительно хорошо аппроксимируются прямой линией.

В работе [11] Томсон и др. вычислили также степень заполнения поверхности (равную $\Theta = f\lambda$, где f — площадь, занимаемая одной частицей ингибитора) и показали, что существует критическое значение степени заполнения Θ_c (в рассматриваемом случае $\Theta_c = 16\%$), при достижении или превышении которого процесс кристаллизации скачкообразно прекращается. Это в известной степени согласуется с утверждением, содержащимся в работе [10], что «... для полного ингибирования процесса кристаллизации достаточно экранирования от 10% поверхности твёрдой фазы».

Вместе с тем, остаётся неясным механизм влияния адсорбированных частиц ингибитора на скорость кристаллизации. Предпринятые авторами некоторых работ [3, 9, 10] попытки связать влияние ингибиторов с изменением поверхностной энергии кристалла, по-видимому, не приводят к разумным выводам. Нельзя согласиться с мнением авторов работы [10], что механизм действия органофосфонатов «...заключается в образовании адсорбционно-химического соединения на активных центрах зародышей твёрдой фазы, приводящего к дополнительной гидрофилизации их поверхности и прекращению роста кристаллов». Гидрофилизация поверхности кристаллов, находящихся в водной среде, должна была бы приводить к снижению межфазного натяжения $\sigma \propto C^{-1}$, снижению потенциального барьера образования двумерного зародыша $A \propto \sigma$ и, как следствие, к резкому повышению скорости кристаллизации $w(C) \propto \exp(C)$. Кроме того, если бы механизм действия ингибиторов сводился к гидрофилизации поверхности кристаллов, то эффективность различных ингибиторов находилась бы в непосредственной связи с их поверхностной активностью. Однако органофосфонаты, обладающие значительно меньшей поверхностной активностью, чем высшие алкиламины или алкилсуль-

фонаты, обладают значительно большей эффективностью, как ингибиторы кристаллизации.

До настоящего времени не ясно, на каких именно участках поверхности кристалла адсорбируются частицы ингибитора. Трудно понять физический смысл утверждения, содержащегося в ряде работ, например, [9, 10], что адсорбция происходит «...на активных центрах зародышей твёрдой фазы», так как из оригинальных работ неясно, что именно их авторы считают «активными центрами».

Близняков [14] провел подробное теоретическое и экспериментальное исследование влияния адсорбируемых примесей на кинетику кристаллизации из водных растворов. Исходя из гипотезы, что частицы примесей адсорбируются в изломах (кинках) на поверхности кристалла, он пришёл к выражению

$$w(C) = w(0) - [w(0) - w_\infty] \bar{\lambda}, \quad (1.3)$$

где $w_\infty = \lim_{C \rightarrow \infty} w(C)$, $\bar{\lambda}$ — относительная доля кинков, занятых адсорбированными частицами примеси. В предположении, что адсорбция удовлетворяет уравнению Ленгмюра $\bar{\lambda} = C/(A + C)$, где $A = \text{const}$, уравнение (1.3) принимает вид

$$w(C) = w(0) - [w(0) - w_\infty] C/(A + C) \quad (1.4)$$

и в координатах $[w(0) - w(C)]^{-1} - C^{-1}$ имеет линейную анаморфозу

$$\frac{1}{w(0) - w(C)} = \frac{1}{w(0) - w_\infty} + \frac{A}{[w(0) - w_\infty] C}.$$

Экспериментально показано [14], что уравнение (1.4) справедливо для процессов кристаллизации хорошо растворимых солей типа $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KBr , KClO_4 в присутствии буры или органических соединений (фенола, понсо 3R), энергия адсорбции которых на указанных кристаллах составляет 0,15 — 0,2 эВ.

Если принять допущение $w_\infty = 0$, уравнение (1.3) принимает значительно более простую форму

$$w(C) = (1 - \bar{\lambda})w(0). \quad (1.5)$$

В фундаментальной работе Чернова и др. [15] проведён анализ процесса кристаллизации в присутствии примесей, адсорбируемых на кинках по закону Генри (1.4), и получено выражение вида

$$w(C) = w(0)/(1 + K_A C). \quad (1.6)$$

Очевидно, что ни одна из предложенных теоретических моделей (1.4)–(1.6) не соответствует зависимости (1.2), экспериментально установленной для случая кристаллизации солей щёлочноземельных металлов в присутствии органофосфонатов. Общим недостатком описанных выше моделей является и то, что они не объясняют наблюдаемого в экспериментах эффекта критической степени заполнения Θ_C . Качественное объяснение данного эффекта содержится в работе Кабреры и др. [16] и заключается в том, что ступень роста останавливается в месте контакта с частицей примеси и начинает огибать её. Между соседними частицами примеси образуется выпуклый участок ступени (рис. 1.2), который требует для своего роста большего пересыщения, чем прямолинейные участки, и поэтому его движение замедлится. Если же среднее расстояние между частицами при-

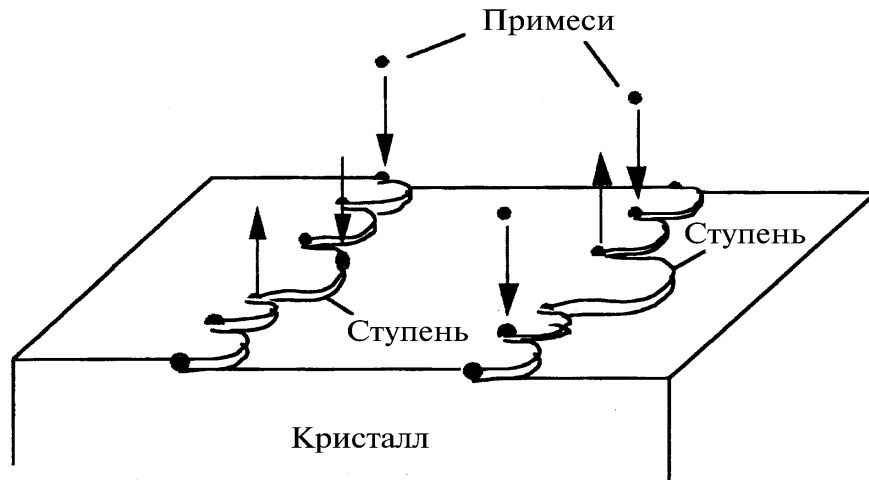


Рис. 1.2.
 Модель влияния адсорбированных частиц примеси на кинетику кристаллизации (по представлениям Кабреры и др. [16], Куботы [17]).

меси меньше диаметра двумерного критического зародыша, то ступень остановится вовсе.

Обстоятельное исследование влияния некоторых примесей на процессы кристаллизации дал Кубота в работе [17]. Автор считает, что частицы примесей адсорбируются на ступенях роста, тормозят их движение, вследствие чего ступени роста на участках между частицами примесей принимают криволинейную форму. Эти предположения приводят к линейному выражению для скорости роста:

$$w(C) = (1 - \alpha\Theta)w(0) = (1 - \alpha'\lambda)w(0), \quad (1.7)$$

где $\alpha, \alpha' = \text{const}$, сходному с выражением (1.5). Однако выражения (1.5) и (1.7) приводят к выводу о плавном убывании скорости кристаллизации по мере повышения концентрации ингибитора, что противоречит скачкообразному эффекту критической степени заполнения Θ_c , наблюдаемому в экспериментах с органофосфонатами. Кубота показал [17], что зависимость типа (1.7) справедлива для процессов кристаллизации некоторых веществ в присутствии «структурно схожих», «родственных» примесей. Например, она выполняется в случаях кристаллизации гидрофталата калия в присутствии примеси ионов хрома (III), хлорида натрия в присутствии примеси ионов свинца (II), сахарозы в присутствии примеси рафинозы etc. Данная зависимость также выполняется в случае кристаллизации органических гидрофобных веществ из органических же неполярных растворителей, например, для случая кристаллизации парафина из раствора в бензине в присутствии примеси диоктадециламина. Очевидно, что модель Куботы хорошо работает в случае достаточно высокого сродства примеси к основному веществу кристалла.

В случае кристаллизации соединений щёлочноземельных металлов в присутствии органофосфонатов условие «структурного сходства» кристалла и примеси не выполняется, так как органофосфонаты содержат углеводородные фрагменты, не имеющие аналогов в структуре кристаллов кальцита, доломита, гипса, барита etc. Очевидно, что именно эта особенность некоторым образом приводит к зависимости (1.2), весьма отличной от соотношений (1.5), (1.7).

Кроме того, частицы органофосфонатов характеризуются высокой энергией адсорбции (достигающей нескольких электрон-вольт), поэтому гипотеза об их адсорбции на кинках или ступенях представляется сомнительной. Ещё Фольмер в классической работе [18] показал, что кинки занимают очень малую долю поверхности кристалла, и попадание частицы примеси в кинк возможно лишь в итоге продолжительного блуждания адсорбированной частицы по поверхности террасы (фасетки) кристалла. Учитывая высокую энергию адсорбции органофосфонатов, процесс блуждания протекает весьма медленно в сравнении с перемещением ступеней и кинков по поверхности растущего кристалла. Ристхауз и др. [19], используя атомно-силовой микроскоп, наблюдали на поверхности кристаллов гипса, барита и целестина частицы ОЭДФ кислоты, находящиеся на ступенях роста. Эти наблюдения могут быть с равным правом интерпретированы любым образом: либо частицы органофосфонатов действительно адсорбировались на ступени или кинке, либо наблюдается результат торможения движущейся ступени (кинка) частицей органофосфоната, ранее адсорбированной на фасетке. В той же работе указывается, что частицы гексаза-18-краун-6-аминометилфосфоната наблюдались адсорбированными на фасетках. Авторы работы [20], используя аналогичное оборудование, показали, что на поверхности кристаллов кальцита частицы органофосфонатов наблюдаются как на ступенях, так и на фасетках. Наконец, в пользу адсорбции частиц органофосфонатов на фасетках говорят наблюдаемые в экспериментах [10, 11] значения степени покрытия поверхности $\Theta \sim 0,1$. Очевидно, наблюдаемая степень покрытия значительно больше, чем относительная доля поверхности, приходящаяся на кинки и ступени, что можно объяснить лишь адсорбцией органофосфонатов на фасетках.

Ещё одной особенностью процессов кристаллизации соединений щёлочноземельных металлов в присутствии органофосфонатов является немонотонный характер экспериментально наблюдаемой зависимости количества осадка от концентрации ингибитора. Во многих случаях [13, 21] участок экспоненциального снижения количества осадка с ростом ингибитора сменяется участками резкого роста и последующего падения (рис. 1.3).

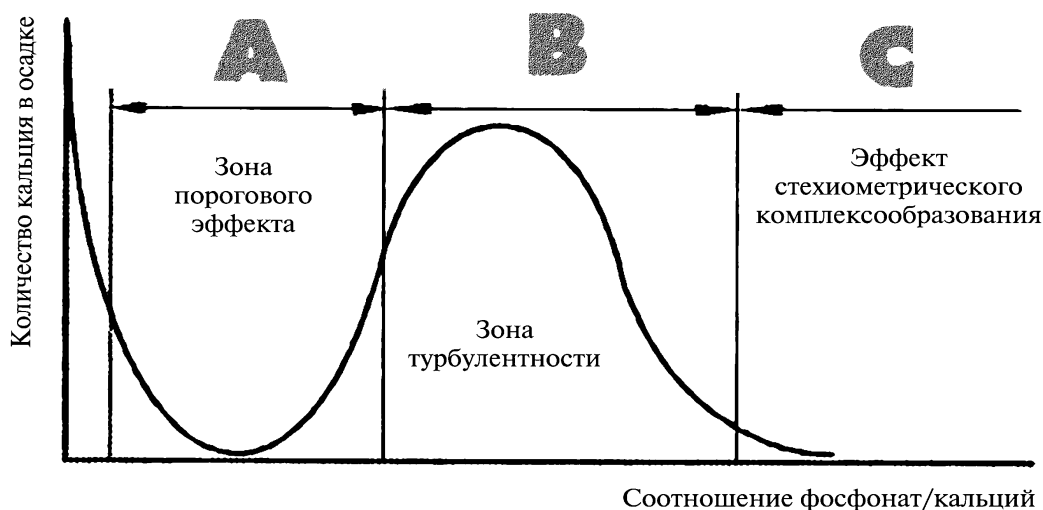


Рис. 1.3.
Зависимость количества осадка соединений кальция от соотношения органофосфонат — кальций (по Рудаковой и др. [13])

Удовлетворительного объяснения этого эффекта нет. Рудакова и др. [13] объясняют максимум количества осадка (участок В на рис. 1.3) влиянием некоторой турбулентности. Однако в высшей степени сомнительно, что гидродинамические эффекты могут существенно влиять на межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию осадка. Несколько более физической представляется точка зрения Кащавцева и др. [21], связывающих рост количества осадка с образованием трудно растворимых соединений ингибитора и катиона. Однако достаточно подробные исследования Кана и др. [12] показали, что образующиеся осадки не имеют постоянного состава и, скорее всего, представляют собой смесь различных химических соединений. Кроме того, нерастворимые в воде комплексные соединения кальция с органофосфонатами образуются лишь при достаточно высоких концентрациях ионов кальция (порядка нескольких десятков моль/м³). При меньших концентрациях ионов кальция образуются [11] хорошо растворимые монокальциевые комплексы. Однако локальный максимум количества осадка наблюдается и в маломинерализованных средах с содержанием кальция не более 10 моль/м³. Таким образом, объяснение немонотонного характера зависимости количества осадка от количества вводимого ингибитора требует дополнительных экспериментальных исследований и теоретического обоснования.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что скорость кристаллизации солей щелочноземельных металлов из водных растворов связана с концентрацией органофосфоната экспоненциально убывающей зависимостью, имеющей ограничение при критической степени покрытия поверхности Θ_c :

$$w(C) = \begin{cases} w(0)\exp(-K_i C), & \Theta < \Theta_c \\ 0, & \Theta \geq \Theta_c \end{cases}. \quad (2.1)$$

В то же время существующие теоретические модели адсорбционного ингибирования кристаллизации приводят к совершенно иным формам зависимостей (1.3) — (1.7). Следовательно, наблюдаемая зависимость (2.1) нуждается в теоретическом объяснении. Для того, чтобы разрабатываемые теоретические представления имели практическую ценность, они должны обладать предсказательной способностью в отношении основных параметров выражения (2.1).

Экспериментально исследованные зависимости количества образующегося осадка соединений кальция от концентрации ингибитора носят немонотонный характер и имеют локальный максимум количества осадка в области, где ход начального участка кривой, как и зависимость (2.1), предсказывают полное торможение кристаллизации. Объяснение этого эффекта влиянием турбулентности представляется неправдоподобным, а эффект образования нерастворимых соединений кальция с ингибитором экспериментально подтверждён лишь для высокоминерализованных сред. Поэтому актуальна задача теоретического объяснения и вычислительного предсказания процессов осадкообразования.

3. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ АДСОРБЦИИ ЧАСТИЦ ИНГИБИТОРА НА ФАСЕТКАХ

Для кристалла, находящегося в равновесии с насыщенным раствором, справедливо следующее условие: $\Delta F = F_1 - F_0 = 0$, где F_1 — свободная энергия структурной единицы вещества в кристалле, F_0 — свободная энергия той же структурной единицы в растворе. (Для вещества, диссоциирующего на i фрагментов, $F_0 = \sum_i F_{0i}$, где F_{0i} — свободная энергия i -го фрагмента.)

Рассмотрим равновесие кристалла с насыщенным раствором, когда перенос малого числа структурных единиц из кристалла в раствор или наоборот не приводит к изменению площади поверхности кристалла. Данное условие выполняется в том случае, когда структурные единицы встраиваются или изымаются из излома (кинка) на прямолинейной ступени роста. В этом случае изменение поверхностной энергии кристалла равно нулю. Тогда $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$, где $\Delta H = H_1 - H_0$ — энтальпия кристаллизации из раствора (разность энергии кристаллической решётки H_1 и энергии гидратации структурных единиц растворённого вещества H_0), T — температура, $\Delta S = S_1 - S_0$ — изменение энтропии при переносе структурной единицы вещества из насыщенного раствора в кристалл, S_1 — энтропия структурной единицы в кристалле, S_0 — энтропия структурной единицы в растворе. Для идеального кристалла $S_1 = 0$. Выразим концентрацию насыщенного раствора c как отношение числа структурных единиц растворённого вещества к числу частиц растворителя. Тогда каждой структурной единице растворённого вещества можно сопоставить окружающий её объём, содержащий i различных фрагментов, образовавшихся при диссоциации, и $n = 1/c$ частиц растворителя. Разместить в этом объёме структурную единицу вещества, диссоциированную на i фрагментов, можно $W = (n+i)^i$ различными способами (замещая каждым фрагментом одну

частицу растворителя)*. Для весьма разбавленного раствора $n \gg i$, и $W \approx n^i$. Следовательно, $S_0 = k \ln(n^i) = -k \ln(c^i)$, где k — константа Больцмана. Поэтому изменение энтропии при переносе структурной единицы вещества из насыщенного раствора в кристалл составит $\Delta S = k \ln(c^i)$. Концентрация насыщенного раствора, находящегося в равновесии с кристаллом, составит $c_0 = \exp(\Delta H/ikT)$.

Рассмотрим отклонение концентрации раствора от равновесной величины c_0 под влиянием внешних причин (концентрирование раствора, его разбавление или протекание в нём химических реакций). Если концентрация раствора составит $c \neq c_0$, то (в случае весьма разбавленного раствора) это не приведёт к изменению энтальпии растворения, и всё изменение свободной энергии может быть отнесено за счёт энтропийного члена: $\Delta F = -T\Delta S = -kT \ln(c^i/c_0^i)$. В случае $\Delta F < 0$ будет протекать процесс роста кристалла из пересыщенного раствора, в случае $\Delta F > 0$ — процесс растворения кристалла в ненасыщенном растворе. Как тот, так и другой процесс протекает за счёт движения ступеней роста (растворения) по поверхности кристалла. Скорость движения ступеней роста (растворения) по грани с миллеровскими индексами (hkl) составит [22]

$$w_{hkl} = -\mathfrak{b}_{hkl} \Delta F/kT = \mathfrak{b}_{hkl} \ln(c^i/c_0^i),$$

где \mathfrak{b}_{hkl} — коэффициент скорости

роста рассматриваемой грани (рис. 3.1). При этом будем считать скорость движения ступеней положительной в случае роста кристалла и отрицательной — в случае его растворения. В практических приложениях часто рассматривается

относительное пересыщение раствора $\sigma = (c^i - c_0^i)/c_0^i = c^i/c_0^i - 1$. В

этом случае $w_{hkl} = \mathfrak{b}_{hkl} \ln(\sigma + 1)$, причём случаю равновесия отвечает значение $\sigma = 0$, при котором $w_{hkl} = 0$. (Иногда,

* Если среди i фрагментов, на которые диссоциирует структурная единица растворённого вещества, есть j одинаковых (неразличимых), то полученное значение W необходимо разделить на $j!$. Однако, так как в дальнейшем в вычислениях будет использоваться лишь отношение концентрации растворённого вещества к его равновесной концентрации, этим коэффициентом, во избежание загромождения выкладок, можно пренебречь.

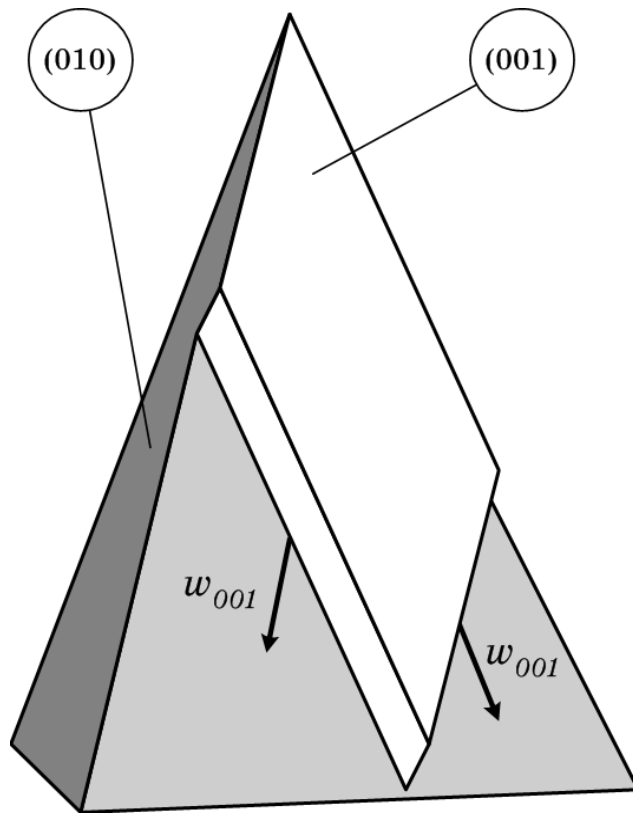


Рис. 3.1.
 Движение ступеней роста по грани
 (001) кристалла кальцита.

$\sigma = 0$, при котором $w_{hkl} = 0$. (Иногда, рассматривая малые значения σ , логарифм разлагают в степенной ряд и первом порядке приближения имеют $w_{hkl} \approx \mathfrak{b}_{hkl} \sigma$.)

Рассмотрим теперь случай, когда ступень роста встречает на поверхности кристалла препятствие в виде пары адсорбированных частиц ингибитора, расстояние между которыми составляет $2r$. В рамках феноменологического подхода рассмотрим случай, когда $r \gg a$, где a — параметр кристаллической решётки. Преодолевая данное препятствие, движущаяся ступень роста претерпевает изгиб (рис. 3.2), подобный изгибу дислокационной петли в источнике Франка — Рида [23]. В этом случае встраивание структурных единиц растворённого вещества в криволинейную поверхность ступени приводит к изменению площади

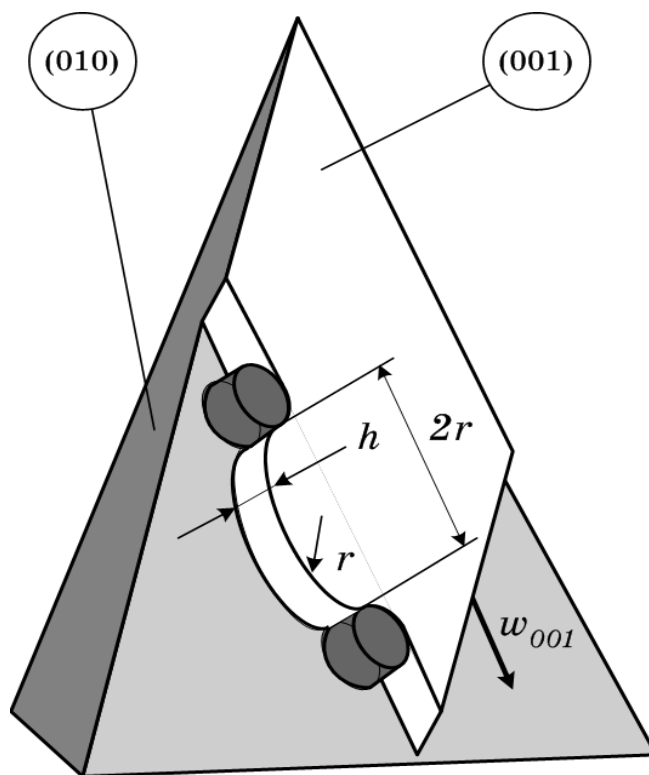


Рис. 3.2.

Движение ступени роста через препятствие в виде пары адсорбированных частиц ингибитора на грани (001) кристалла кальцита.

поверхности кристалла и, как следствие, к изменению поверхностной энергии. Изменение поверхностной энергии вносит вклад в величину ΔF и, следовательно, изменяет условия равновесия кристалла и раствора. Так как взаимодействие между структурными единицами в кристалле быстро убывает с ростом расстояния, то в рассматриваемом случае, когда $r \gg a$, энергетическое состояние структурной единицы на участке ступени с радиусом кривизны r не зависит от краевых условий в точках контакта с адсорбированными частицами ингибитора. Поэтому изменение свободной энергии при встраивании структурной единицы в такую ступень может быть оценено, исходя из свободной энергии круглого двумерного зародыша с радиусом r .

Образование на грани кристалла круглого двумерного зародыша с радиусом r приводит к изменению объёма кристалла на величину $\Delta v = \pi r^2 h$, где h — высота ступени. Площадь же поверхности кристалла изменяется на величину $\Delta s = 2\pi r h$, равную площади боковой поверхности зародыша. Свободная энергия поверхности зародыша составит $\Delta F_s = 2\pi r h \alpha$, где α — поверхностное натяжение на границе кристалл — раствор. Принимая, как и ранее, что всё изменение свободной энергии при изменении объёма кристалла может быть отнесено за счёт энтропийного члена, получим: $\Delta F_v = -\pi r^2 h k T \ln(c^i/c_0^i)/v$, где v — объём кристалла, занимаемый одной структурной единицей. Суммарное изменение свободной энергии составит:

$$\Delta F = \Delta F_s + \Delta F_v = 2\pi r h \alpha - \pi r^2 h k T \ln(c^i/c_0^i)/v. \quad (3.1)$$

Таким образом, для встраивания структурной единицы в криволинейную ступень с радиусом кривизны r необходимо преодолеть потенциальный барьер (рис. 3.3), высота которого описывается выражением (3.1). Координату r_c вершины потенциального барьера можно определить из условия

$$\left. \frac{d(\Delta F)}{dr} \right|_{r=r_c} = 2\pi h \alpha - 2\pi r_c h k T \ln(c^i/c_0^i)/v = 0, \quad (3.2)$$

что приводит к значению

$$r_c = \alpha v / k T \ln(c^i/c_0^i) = \alpha v / k T \ln(\sigma + 1). \quad (3.3)$$

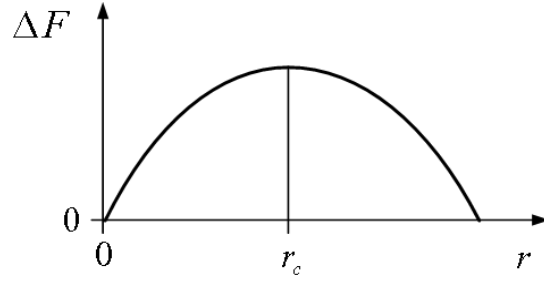


Рис. 3.3.
Зависимость свободной энергии структурной единицы кристалла, встраивающейся в криволинейную ступень, от радиуса кривизны ступени роста.

Данное значение радиуса кривизны ступени является критическим*. Движение ступени сквозь рассматриваемое препятствие возможно при выполнении условия $r > r_c$, так как в противном случае встраивание структурных единиц в ступень с радиусом кривизны $r < r_c$ станет энергетически невыгодным. Иными словами, рассматриваемое препятствие создаёт на поверхности кристалла потенциальный барьер высотой $\alpha v/r$, для преодоления которого концентрация вещества в растворе должна удовлетворять условию

$$c^i = c_0^i \exp(\alpha v/kTr), \quad (3.4)$$

что соответствует значению относительного пересыщения

$$\sigma = \exp(\alpha v/kTr) - 1. \quad (3.5)$$

Все эти выкладки остаются справедливыми и для процесса растворения, с той лишь разницей, что в случае растворения радиус кривизны ступени следует принимать отрицательным. Картина процессов, протекающих вблизи криволинейной ступени с радиусом кривизны r в зависимости от концентрации вещества в растворе [в координатах $r - \ln(c^i/c_0^i)$] иллюстрируется рис. 3.4.

Отметим, что при значительном отклонении концентрации растворённого вещества от равновесной критический радиус кривизны ступени уменьшается и, в конце концов, становится соизмеримым с параметром кристаллической решётки a . В этом случае используемый феноменологический подход, в рамках которого ступень рассматривается как плавно изогнутая поверхность, становится неприменимым. Влияние адсорбированных частиц ингибитора на продвижение ступеней кристаллизации, размеры которых соизмеримы с размерами ячеек кристаллической решётки, будет рассмотрено в следующем пункте.

Если при данном радиусе кривизны ступени роста концентрация превысит величину, определяемую уравнением (3.4), то

* При $\sigma \ll 1$ уравнение (3.3) стремится к выражению $r_c \approx \alpha v/kT\sigma$, известному из работы [24].

будет протекать процесс кристаллизации, причём скорость движения ступени роста на грани (hkl) составит

$$w_{hkl} = \mathfrak{b}_{hkl} \ln \left[\frac{c^i}{c_0^i \exp(\alpha v / kTr)} \right] = \mathfrak{b}_{hkl} \left[\ln(c^i / c_0^i) - \alpha v / kTr \right]. \quad (3.6)$$

Данный вывод можно распространить на случай процесса растворения, если считать радиус кривизны ступени отрицательным.

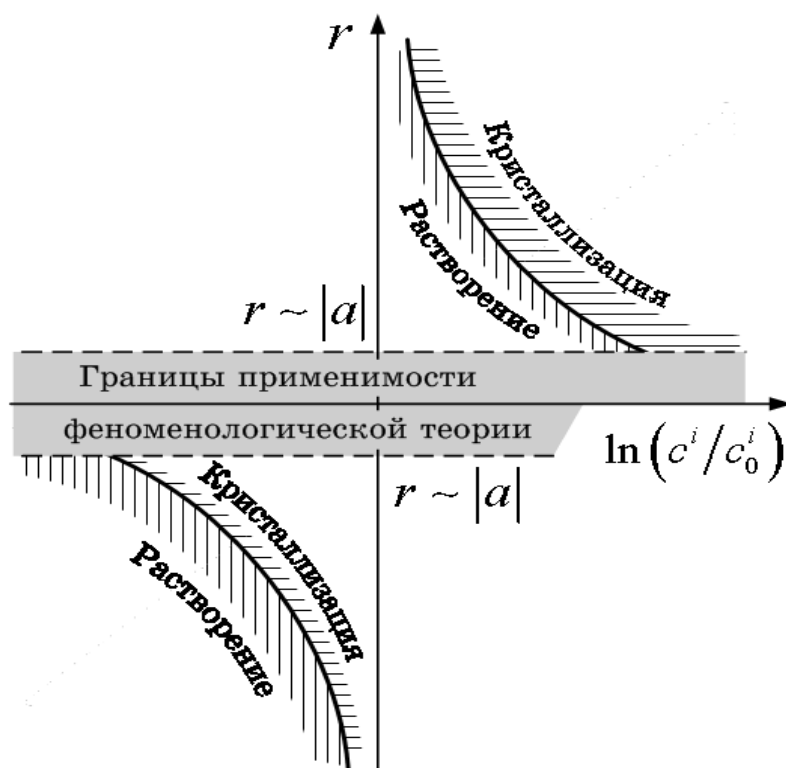


Рис. 3.4.
Характер процессов вблизи криволинейной ступени с радиусом кривизны r в зависимости от концентрации вещества в растворе c .

Рассмотрим теперь ситуацию, когда поверхность кристалла усеяна адсорбированными частицами ингибитора Ω , каждая из которых занимает площадь f , а среднее число адсорбированных частиц на единицу площади поверхности кристалла (поверхностная концентрация ингибитора) составляет λ (рис. 3.5). В этом случае степень заполнения поверхности составит $\Theta = f\lambda$. Сразу же отметим, что из условия $r \gg a$, очевидно, следует, что феноменологический подход применим лишь при $\Theta \ll 1$. Проведём на поверхности произвольную прямую, отвечающую положению ступени роста. Так как частицы ингибитора распределены по поверхности случайным образом, то расстояние между ними $2r$, измеренное вдоль данной прямой, есть случайная величина. Соответственно, на свободной от частиц ингибитора части поверхности формируется случайный потенциальный рельеф, высота которого определяется выражением $\alpha v/r$. Предположим, что распределение частиц ингибитора по поверхности является распределением Пуассона с параметром λ . В этом случае плотность вероятности расстояния между частицами ингибитора $2r$ удовлетворяет экспоненциальному закону распределения [24]

$$p(2r) = \Lambda \exp(-2r\Lambda). \quad (3.7)$$

Здесь Λ — параметр, определяемый из соотношения

$$\Lambda = 2\lambda W_1\Omega/\pi, \quad (3.8)$$

где $W_1\Omega$ — функционал Минковского первого порядка [25]. Значение последнего определяется интегралом

$$W_1\Omega = \frac{\omega_2}{\omega_1} \int_{\mathfrak{E}} m_1(p_{r_1}\Omega) U d\mathfrak{l} = P/2, \quad (3.9)$$

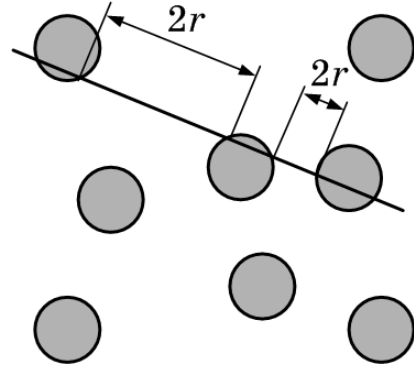


Рис. 3.5.

К выводу функции распределения $p(2r)$ случайной величины $2r$.

где ω_i — i -мерная мера i -мерного шара единичного радиуса ($\omega_2 = \pi$, $\omega_1 = 2$), $\mathfrak{L} = \{\mathfrak{L}\}$ — множество прямых, проходящих через начало координат, $m_1(\text{pr}_1 \Omega)$ — одномерная мера проекции частицы ингибитора Ω на прямую \mathfrak{L} , U — равномерное распределение на \mathfrak{L} , P — периметр частицы ингибитора. Если частицы ингибитора имеют форму круга с площадью f , их периметр удовлетворяет выражению $P = 2\sqrt{\pi f}$, откуда $W_1 \Omega = \sqrt{\pi f}$. Подставляя последнее выражение в (3.8) и далее — в (3.7), получим плотность вероятности распределения случайной величины $2r$:

$$p(2r) = 2\lambda\sqrt{f/\pi} \exp(-4r\lambda\sqrt{f/\pi}) = q \exp(-rq)/2, \quad (3.10)$$

где

$$q = 4\lambda\sqrt{f/\pi}. \quad (3.11)$$

При заданной концентрации вещества в растворе c (или, что то же самое, при заданном относительном пересыщении σ) вероятность того, что ступень роста не сможет преодолеть препятствие из двух случайно встретившихся на пути частиц ингибитора, составит $\int_0^{r_c} p(2r) dr$, где критический радиус r_c определяется выражением (3.3). Доля поверхности, непроницаемой при данных условиях для движущихся ступеней роста, при условии $\Theta \ll 1$, может быть определена из выражения

$$y = \frac{1}{N} \int_0^{r_c} r^2 \exp(-rq) dr - \Theta \approx \frac{1}{N} \int_0^{r_c} r^2 \exp(-rq) dr, \quad (3.12)$$

где N — нормировочный множитель, определяемый из условия нормировки y на единицу при $r_c \rightarrow \infty$:

$$N = \int_0^{\infty} r^2 \exp(-rq) dr = \frac{2}{q^3}. \quad (3.13)$$

Подставляя (3.13) в (3.12) и интегрируя, получим следующее элементарное выражение для y :

$$y = 1 - \left(1 + r_c q + \frac{r_c^2 q^2}{2} \right) \exp(-r_c q). \quad (3.14)$$

Как известно из теории континуального протекания [26], протекание на двумерном потенциальном рельефе возможно, если относительная доля проницаемой части поверхности $x > x_c$, или, что тоже самое, $y < y_c$, где $y_c = 1/2$. Приравнявая выражение (3.14) критическому значению $y_c = 1/2$ и численно решая его относительно $r_c q$, получим условие полного торможения ступеней роста в виде $r_c q \approx 2,674$. Подставив последнее условие в (3.10), можно найти поверхностную концентрацию ингибитора λ_c , отвечающее критическому значению y_c :

$$\lambda \approx 0,668 \sqrt{\pi} / r_c \sqrt{f}. \quad (3.15)$$

Смысл полученного значения λ_c состоит в том, что при $\lambda < \lambda_c$ движение ступеней роста по поверхности кристалла возможно, а при $\lambda > \lambda_c$ рост кристалла становится невозможным. Подставляя в (3.15) значение r_c из уравнения (3.3), получим выражение для среднего числа адсорбированных частиц ингибитора на единицу площади поверхности кристалла λ_c :

$$\lambda_c = 0,668 kT \ln(c^i / c_0^i) \sqrt{\pi} / \alpha v \sqrt{f} = 0,668 kT \ln(\sigma + 1) \sqrt{\pi} / \alpha v \sqrt{f}. \quad (3.16)$$

Уравнение (3.16) можно переписать также, используя не поверхностную концентрацию ингибитора λ , а степень заполнения поверхности $\Theta = f \lambda$. Критическое значение степени заполнения Θ_c определяется из выражения

$$\Theta_c = 0,668 kT \ln(c^i / c_0^i) \sqrt{f \pi} / \alpha v = 0,668 kT \ln(\sigma + 1) \sqrt{f \pi} / \alpha v. \quad (3.17)$$

Условие $\Theta > \Theta_c$ обеспечивает полное торможение роста кристалла при данном значении концентрации растворённого вещества c или при данном относительном пересыщении σ . По-

скольку область применимости феноменологического подхода ограничена условием $r \gg a$, а следовательно, и $\Theta \ll 1$, то проведённое рассмотрение остаётся справедливым лишь при небольших значениях относительного пересыщения σ .

Степень заполнения поверхности Θ , а значит, и поверхностная концентрация ингибитора λ , связаны с относительной концентрацией ингибитора в растворе C зависимостью Ленгмюра — Маклина [27], описываемой уравнением

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = \frac{C}{1 - C} \exp\left(\frac{\varphi_0 - \varphi_1}{kT}\right), \quad (3.18)$$

где φ_0 — энергия взаимодействия частицы ингибитора с окружением в растворе, φ_1 — энергия взаимодействия частицы ингибитора с окружением на поверхности кристалла. В рассматриваемом случае, при $\Theta \ll 1$, концентрация ингибитора в растворе $C \ll 1$, и уравнение (3.18) можно с достаточной степенью точности переписать в следующем виде:

$$\Theta = C \exp(\Delta\varphi/kT), \quad (3.19)$$

где $\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi_1$, или

$$\lambda = K_A C, \quad (3.20)$$

где $K_A = \exp(\Delta\varphi/kT)/f$. Прямое измерение величин φ_0 и φ_1 затруднено, однако в литературе имеются значения K_A и f для многих практически важных ингибиторов и поверхностей, что даёт практическую возможность вычислять $\Delta\varphi$ и использовать формулы (3.19) и (3.20). Подставляя выражение (3.20) в уравнение (3.16), получим выражение для критического значения C_c концентрации ингибитора, при которой обеспечивается полное торможение роста кристалла:

$$C_c = 0,668kT \ln(c^i/c_0^i) \sqrt{f\pi} / \omega K_A = 0,668kT \ln(\sigma + 1) \sqrt{f\pi} / \omega K_A \quad (3.21)$$

(следует помнить, что данное выражение остаётся справедливым лишь при малых значениях относительного пересыщения σ).

Решая уравнения (3.16), (3.17) относительно концентрации растворённого вещества, получим следующее выражение для квазиравновесной концентрации вещества в растворе в присутствии ингибитора:

$$\begin{aligned} c^i &= c_0^i \exp\left(\frac{\alpha\nu\Theta}{0,668kT\sqrt{f\pi}}\right) = c_0^i \exp\left(\frac{\alpha\nu\lambda\sqrt{f}}{0,668kT\sqrt{\pi}}\right) = \\ &= c_0^i \exp\left(\frac{\alpha\nu K_A C \sqrt{f}}{0,668kT\sqrt{\pi}}\right) \end{aligned} \quad (3.22)$$

которое может быть сформулировано также для относительного пересыщения:

$$\begin{aligned} \sigma &= \exp\left(\frac{\alpha\nu\Theta}{0,668kT\sqrt{f\pi}}\right) - 1 = \exp\left(\frac{\alpha\nu\lambda\sqrt{f}}{0,668kT\sqrt{\pi}}\right) - 1 = \\ &= \exp\left(\frac{\alpha\nu K_A C \sqrt{f}}{0,668kT\sqrt{\pi}}\right) - 1. \end{aligned} \quad (3.23)$$

При этом под σ понимается пересыщение раствора, квазиравновесного с поверхностью кристалла, усеянной адсорбированными частицами ингибитора, относительно раствора, равновесного с ювенильной поверхностью кристалла.

Рассмотрим теперь вопрос об отыскании скорости кристаллизации в присутствии ингибитора $w_{hkl}(C)$, если $C < C_c = 0,668kT \ln(c^i/c_0^i) \sqrt{f\pi} / \alpha\nu K_A$ или, что то же самое,

$c^i > c_0^i \exp\left(\frac{\alpha\nu K_A C \sqrt{f}}{0,668kT\sqrt{\pi}}\right)$. В присутствии ингибитора, когда грани

кристалла усеяны адсорбированными частицами, единая ступень роста дробится на участки, длина которых пропорциональная $2r$ (коэффициент пропорциональности обозначим χ). Скорость движения каждого из таких участков даётся выражением (3.6). Среднюю скорость движения ступени роста нетрудно вы-

числить, усредняя скорость движения отдельных участков по вероятностному распределению (3.10) с учётом их длины $2\chi r$:

$$\langle w_{hkl} \rangle = \frac{2\chi \mathfrak{b}_{hkl}}{N'} \int_{r_c}^{\infty} \left[\ln(c^i/c_0^i) - \alpha \mathfrak{v}/kT r \right] r \exp(-rq) dr, \quad (3.24)$$

где нормировочный множитель N' определяется из условия $\langle w_{hkl} \rangle = w_{hkl}$ при $C = 0$:

$$N' = 2\chi \int_0^{\infty} r \exp(-rq) dr = \frac{2\chi}{q^2}. \quad (3.25)$$

Подставляя (3.25) в (3.24) и интегрируя, получим:

$$w_{hkl}(C) = \mathfrak{b}_{hkl} \ln(c^i/c_0^i) \exp(-r_c q). \quad (3.26)$$

С учётом (3.3) и (3.11) выражение (3.26) преобразуется к виду

$$w_{hkl}(C) = \mathfrak{b}_{hkl} \ln(c^i/c_0^i) \exp\left[-4\alpha \mathfrak{v} \lambda \sqrt{f}/kT \ln(c^i/c_0^i) \sqrt{\pi}\right]. \quad (3.27)$$

Подставляя в уравнение (3.27) формулу (3.20), получим окончательно

$$\begin{aligned} w_{hkl}(C) &= \mathfrak{b}_{hkl} \ln(c^i/c_0^i) \exp\left[-4\alpha \mathfrak{v} K_A C \sqrt{f}/kT \ln(c^i/c_0^i) \sqrt{\pi}\right] = \\ &= \mathfrak{b}_{hkl} \ln(c^i/c_0^i) \exp\left[-4\alpha \mathfrak{v} \exp(\Delta\varphi/kT) C/kT \ln(c^i/c_0^i) \sqrt{f\pi}\right], \end{aligned} \quad (3.28)$$

или

$$w_{hkl}(C) = w_{hkl} \exp(-K_i C), \quad (3.29)$$

где $K_i = 4\alpha \mathfrak{v} \exp(\Delta\varphi/kT)/kT \ln(c^i/c_0^i) \sqrt{f\pi}$ — константа эффективности ингибирования, которая зависит от концентрации раствора, свойств кристалла и ингибитора и температуры. Константа эффективности ингибирования быстро падает с ростом температуры.

Подытоживая феноменологическое рассмотрение кинетики кристаллизации при адсорбции частиц ингибитора на фасетках кристалла, можно объединить уравнения (3.21) и (3.29), выписав общее выражение для скорости кристаллизации как функции концентрации ингибитора C :

$$w_{hkl}(C) = \begin{cases} w_{hkl}(0) \exp(-K_i C), & C < C_c \\ 0, & C \geq C_c \end{cases}. \quad (3.30)$$

Очевидно, что предложенная теоретическая модель адекватно объясняет экспериментально установленную зависимость скорости кристаллизации от концентрации ингибитора (2.1). Теоретическая зависимость, построенная с использованием выражения (3.30) по критерию наименьшего квадратичного отклонения от экспериментальных данных, построена на рис. 1.1 сплошной линией. Можно видеть, что согласие теоретического расчёта с экспериментальными данными весьма неплохое.

Перепишем выражение (3.30), наглядно отражая зависимость скорости кристаллизации от обоих важнейших внешних факторов: относительного пересыщения σ и концентрации ингибитора C

$$w_{hkl}(C) = \begin{cases} b_{hkl} \ln(\sigma + 1) \exp[-4C/\xi \ln(\sigma + 1)], & C < 0,668 \ln(\sigma + 1) \xi \\ 0, & C \geq 0,668 \ln(\sigma + 1) \xi \end{cases}, \quad (3.31)$$

где коэффициент

$$\xi = kT \sqrt{f\pi} / \alpha v K_A = kT \sqrt{f^3 \pi} / \alpha v \exp(\Delta\varphi/kT) \quad (3.32)$$

учитывает структуру и взаимные адсорбционные свойства кристалла и ингибитора, а также влияние температуры.

Зависимости относительной скорости кристаллизации от концентрации ингибитора, рассчитанные по формуле (3.31) для различных значений относительного пересыщения раствора, графически изображены на рис. 3.6. Можно видеть, что графики отражают характерные особенности действия органофосфонатов, ранее полученные в экспериментах — экспоненциальную

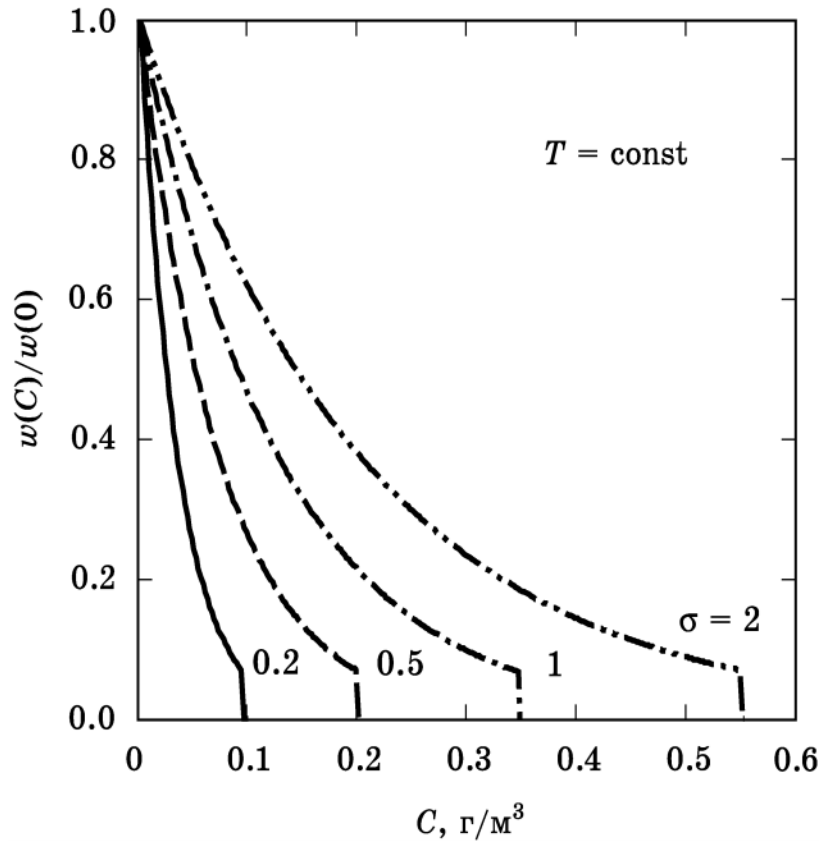


Рис. 3.6.

Зависимости относительной скорости кристаллизации от концентрации ингибитора, рассчитанные по формуле (3.31) для различных значений относительного пересыщения раствора

зависимость скорости кристаллизации от концентрации ингибитора и наличие критической концентрации ингибитора, при которой кристаллизация полностью прекращается.

Большой интерес представляет собой зависимость скорости кристаллизации от относительного пересыщения. На рис. 3.7 графически представлены зависимости скорости кристаллизации от относительного пересыщения раствора, рассчитанные по формуле (3.31) при различных значениях концентрации ингибитора. Общий характер расчётных кривых близок к ходу кривых, рассчитанных Куботой [17] для случая безынерционной адсорбции ингибитора. При значительной концентрации ингибитора начале подъёма кривых, рассчитанных по формуле (3.31), наблюдается скачок, который отсутствует в выкладках, сделанных Куботой. Однако так как высота скачка невелика, по многочисленным экспериментальным данным, приведённым в

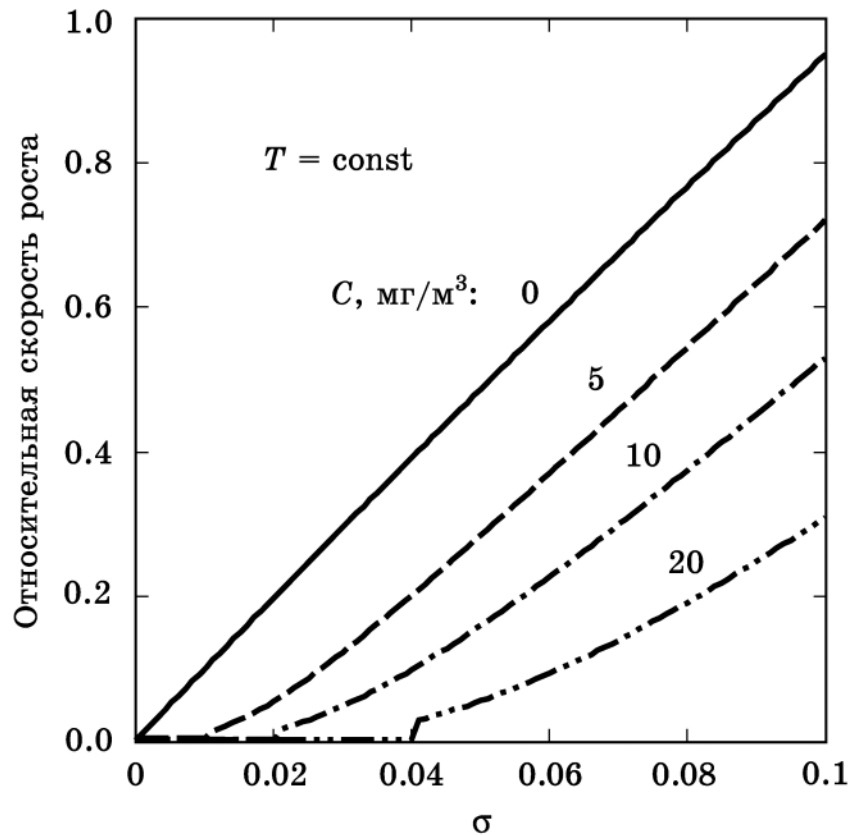


Рис. 3.7.

Зависимости скорости кристаллизации от относительного пересыщения раствора, рассчитанные по формуле (3.31) для различных значений концентрации ингибитора

литературе, определить степень согласия теоретического выражения (3.31) с экспериментальными данными на этом участке не удаётся. Наличие критического пересыщения, возрастающего с ростом концентрации ингибитора, описано целым рядом авторов [15 — 17, 28, 29].

Но детальный ход кривой $w = f(\sigma)$ на этом участке, приведённый в различных работах, сильно различается. Авторы работ [17, 28] приводят данные о плавном (без скачка) росте скорости кристаллизации от относительного пересыщения раствора. Рашкович [29], напротив, показывает, что скорость кристаллизации дигидрофосфата калия в присутствии ионов хрома при достижении критического пересыщения возрастает скачкообразно, и связывает это именно с эффектом прорыва ступеней роста между стопорами — частицами ингибитора. Очевидно, что различный характер данных свидетельствует о том, что для раз-

личных кристаллов и различных ингибиторов характерны различные механизмы взаимодействия. Так как в литературе не удалось обнаружить экспериментальные данные о влиянии ор- ганофосфонатов на зависимость скорости кристаллизации со- единений щёлочноземельных металлов от относительного пере- сыщения в этом интервале, имеется потребность в проведении дальнейших экспериментальных исследований.

При использовании ингибиторов кристаллизации в тепло- технике большое практическое значение имеет учёт влияния температуры. Известно [3, 10], что концентрация ингибитора, необходимая для предотвращения кристаллизации соединений щелочноземельных металлов, (критическая концентрация ин- гибитора) резко возрастает с ростом температуры. Это объясня- ется рядом факторов:

- уменьшением критического радиуса ступени роста $r_c \propto T^{-1}$;
- уменьшением константы адсорбции ингибитора $K_A \propto \exp(\Delta\phi/kT)$;
- повышением пересыщения раствора [в общем случае $\sigma = f(T)$].

Учёт изменения пересыщения раствора требует знания зави- симости $c_0 = f(T)$, которая является индивидуальной для каж- дого химического соединения. Систематические данные для не- которых соединений даются в работах [21, 30], причём Кащав- цевым предложена методика расчёта значений относительного пересыщения для различных соединений в минерализованных водах многокомпонентного состава при повышенной температу- ре. Вместе с тем, для некоторых соединений (например, CaCO_3) зависимость $c_0 = f(T)$ выражена не слишком резко [31]. В таком случае может представлять практический интерес зависимость критической концентрации ингибитора от температуры при по- стоянном (или близком к постоянному) значении относительного пересыщения раствора. Такие зависимости, рассчитанные по формуле (3.31) для различных значений относительного пере- сыщения раствора, графически представлены на рис. 3.8. Мож- но отметить, что теоретические зависимости согласуются с прак- тическими наблюдениями, предсказывая резкий рост необходи- мой концентрации ингибитора с ростом температуры.

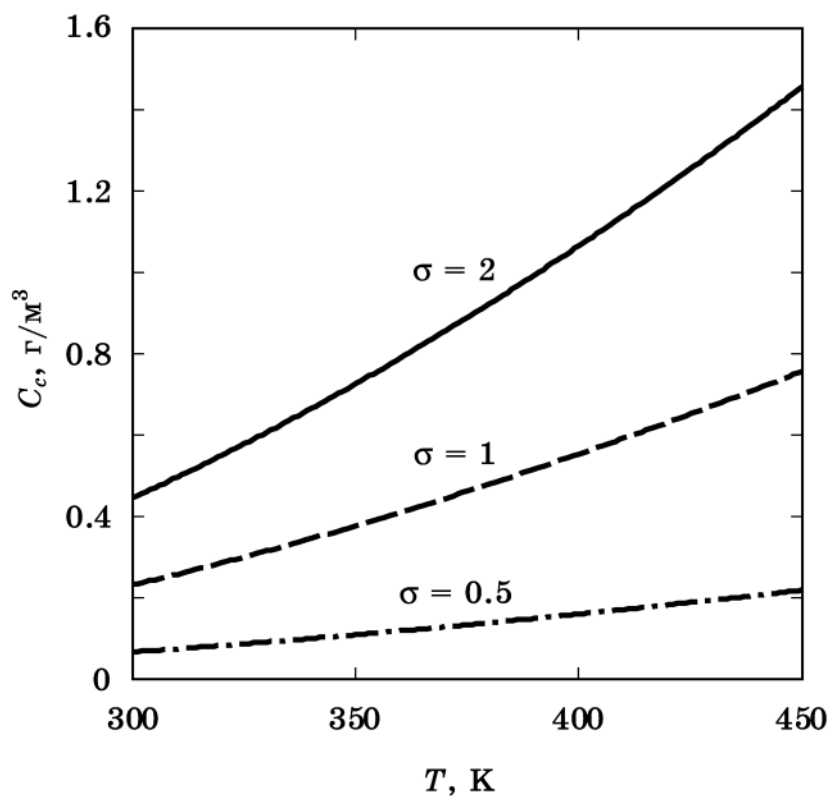


Рис. 3.8.

Зависимости критической концентрации ингибитора от температуры, рассчитанные по формуле (3.31) при различных значениях относительного пересыщения раствора

Наконец, представляет интерес, как зависит от содержания ингибитора в растворе предельное пересыщение, при котором ещё не начинается кристаллизация. Такие зависимости, также вычисленные по формуле (3.31) применительно к различным значениям температуры, иллюстрируются рис. 3.9. Можно отметить, что критическое пересыщение быстро возрастает с ростом концентрации ингибитора и резко падает при повышении температуры. Однако, как уже указывалось выше, при значительных величинах пересыщения критический радиус ступени роста уменьшается настолько, что становится соизмеримым с размерами ячейки решётки кристалла. В этом случае феноменологический подход становится неприменимым и необходимо использовать атомистическую модель, в которой учитывается дискретность и периодичность структуры грани кристалла.

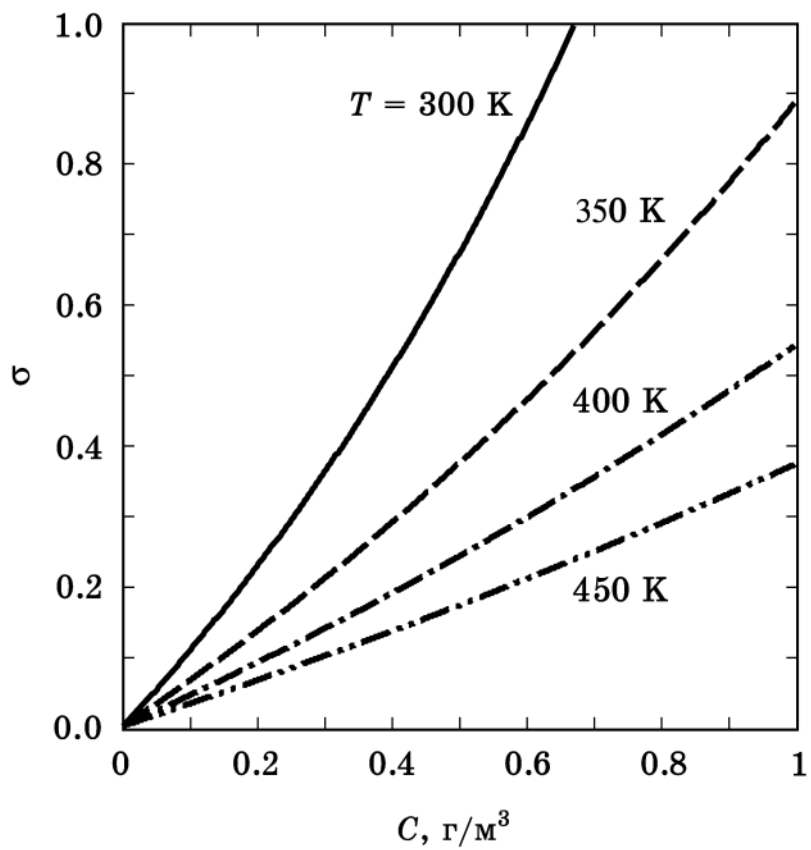


Рис. 3.9.
 Зависимости критического пересыщения раствора от концентрации ингибитора, вычисленные по формуле (3.31) при различных значениях температуры

4. АТОМИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АДСОРБЦИОННОГО ИНГИБИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рассмотрим движение ступени роста по низкоиндексной грани растущего кристалла. Ступень продвигается, присоединяя к себе всё новые ячейки кристаллической решётки, застраиваемые кристаллизующимся веществом. Будем считать, что ячейки кристаллической решётки застраиваются кристаллическим веществом только полностью либо на застраиваются вовсе. В действительности, конечно, на растущей грани присутствуют и не полностью застроенные ячейки. Однако в этом случае вещество, находящееся в таких не полностью застроенных ячейках, не будет обладать характерными свойствами кристалла: способностью к эпитаксии (закономерному срастанию с гранями других кристаллов), дифракции рентгеновского излучения, а в общем случае — и электронейтральностью. Поэтому будем считать, что продвижение ступени роста происходит путём последовательного присоединения к ней застраиваемых ячеек. В случае же, когда полного застраивания ячейки не происходит, будем считать, что на грани кристалла происходит конденсация микроскопического агрегата аморфной твёрдой фазы.

Границы ячеек кристаллической решётки определяются следами ячеек решётки Браве, которые имеют форму параллелограмма и плотно покрывают грань. Для определённости, не умаляя общности, рассмотрим, например, грань (100) триклинного кристалла. В этом случае следы ячеек решётки Браве на грани будут иметь форму параллелограммов со сторонами b и c и углом при основании α (рис. 4.1).

На рассматриваемой грани адсорбируются частицы ингибитора (на рис. 4.1 они представлены кружками). Будем считать, что их адсорбция происходит вполне случайным и взаимно независимым образом. Иными словами, статистическое распределение центров этих частиц есть распределение Пуассона. Это предположение может быть справедливым только при не слишком больших величинах Θ . Если допустить, что интересующий нас эффект полного ингибирования кристаллизации достигается, по экспериментальным данным [10, 11] уже при $\Theta \sim 0,1$, сделанное допущение о случайности и взаимной независимости адсорбции отдельных частиц ингибитора оказывается, на первый взгляд, правдоподобным. Правда, и в этом случае поверх-

ность каждой ячейки кристаллической решётки может быть не изотропной в отношении адсорбции. По правде говоря, в действительности она, скорее всего, не изотропна. Но в простейшем варианте модели положим, что адсорбированные частицы ингибитора равномерно распределены по поверхности. Это намного упростит вероятностное описание влияния адсорбированных частиц, так как сделает вероятностное «пространство событий» изометричным следу ячейки решётки Браве и даст возможность провести вероятностные расчёты, задавая соответствующее разбиение на параллелограмме. В конце концов, неравномерность распределения адсорбированных частиц (а более строго говоря, центров этих частиц) в пределах каждой ячейки кристаллической решётки приведёт лишь к появлению поправочного коэффициента в дальнейших выкладках.

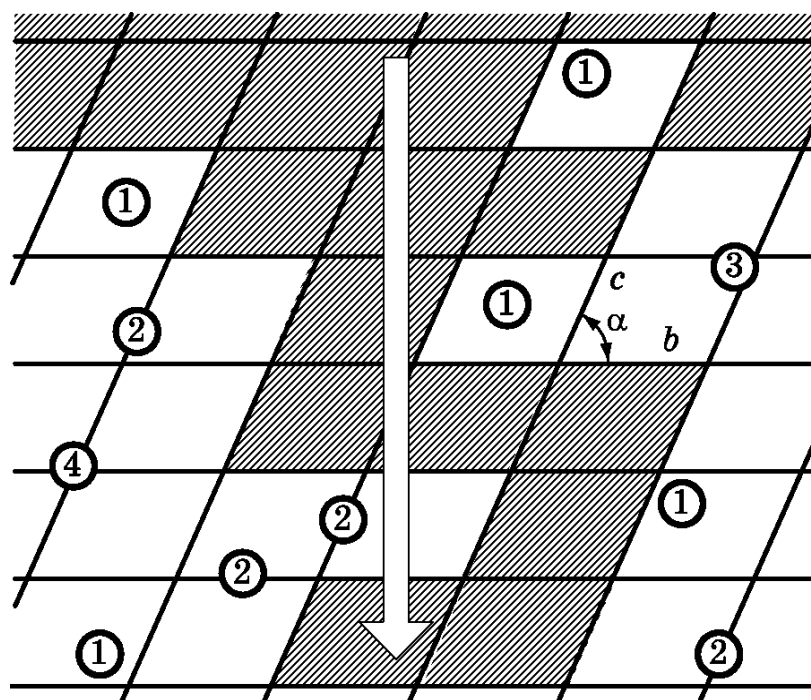


Рис. 4.1.

Модель движения ступени роста (обозначена штриховкой) по грани кристалла, усеянной адсорбированными частицами ингибитора, в случае, когда расстояние между частицами ингибитора сопоставимо с параметрами кристаллической решётки b и c . Направление движения ступени роста показано стрелкой. Цифрами обозначены адсорбированные частицы ингибитора, расположенные таким образом, что они блокируют, соответственно, одну, две, три или четыре соседние ячейки кристаллической решётки.

В случае, когда расстояние между адсорбированными частицами ингибитора соизмеримо с параметрами кристаллической решётки, говорить об изгибе ступени роста бессмысленно. Каждая отдельно рассматриваемая ячейка кристаллической решётки либо свободна для встраивания в ступень роста, либо частично занята адсорбированной частицей ингибитора. В последнем случае, так как полное застраивание ячейки невозможно, продвижение ступени роста по участку, занимаемому следом данной ячейки, невозможно. Такую ячейку кристаллической решётки, которая вследствие частичного заполнения частицей ингибитора оказалась непригодной для встраивания в ступень роста, мы будем называть блокированной.

В том случае, если бы на грани растущего кристалла не было адсорбированных частиц ингибитора, то ячейки кристаллической решётки застраивались бы последовательными рядами, и каждая застраиваемая ячейка находилась бы в положении кинка (излома ступени роста). В этом случае ступень роста двигалась бы, смещаясь параллельно самой себе и сохраняя прямолинейную форму. Поверхность кристалла оставалась бы постоянной, соответственно, изменение поверхностной энергии кристалла в процессе роста было бы равно нулю. Поэтому, в соответствии с рассмотрением, выполненным в п.3, равновесная концентрация растворённого вещества составляла бы c_0 , а скорость роста рассматриваемой грани кристалла составила бы $w_{hkl} = \mathfrak{b}_{hkl} \ln(c^i/c_0^i) = \mathfrak{b}_{hkl} \ln(\sigma + 1)$. Однако из рассмотрения рис. 4.1 очевидно, что при наличии на грани растущего кристалла адсорбированных частиц ингибитора продвижение ступени роста по грани кристалла осуществляется за счёт застраивания ячеек кристаллической решётки, находящихся не только в кинковом положении, но и в положении «на ступени». Застраивание такой ячейки кристаллической решётки приводит к увеличению поверхности кристалла, а значит, требует совершения дополнительной работы против сил поверхностного натяжения. Например, в рассматриваемом случае при застраивании ячейки кристаллической решётки в положении «на ступени» поверхность увеличивается на площадь двух граней ячейки, непараллельных плоскостям грани и ступени, что составляет $\Delta s = 2acs \sin \beta$, где a , c и β — соответствующие параметры кристаллической решётки. Соответственно, дополнительная работа

против сил поверхностного натяжения, которую необходимо совершить при перемещении одной структурной единицы вещества из раствора в кристалл, или, что тоже самое, приращение химического потенциала вещества в кристалле, обусловленное изменением структуры поверхности, составит

$$\Delta\mu' = \alpha\Delta s/n = 2\alpha ac \sin \beta/n, \quad (4.1)$$

где n — число структурных единиц вещества в одной ячейке кристаллической решётки. Поэтому для того, чтобы описанный процесс роста кристалла был возможен, концентрация вещества в растворе должна быть повышена до величины c_A , которая больше, чем c_0 , и определяется из уравнения

$$\Delta\mu' = kT \ln(c_A^i/c_0^i). \quad (4.2)$$

Подставляя в (4.2) выражение (4.1) и разрешая относительно c_A , получим:

$$c_A^i = c_0^i \exp(2\alpha ac \sin \beta/nkT). \quad (4.3)$$

Вводя же в рассмотрение дополнительное пересыщение σ_A , необходимое для роста кристалла, получим выражение

$$\sigma_A = \exp(2\alpha ac \sin \beta/nkT) - 1. \quad (4.4)$$

Можно видеть, что величина этого дополнительного пересыщения определяется структурой кристалла, поверхностным натяжением на границе «кристалл — раствор» и температурой, причём быстро падает с ростом температуры. Для примера укажем, что для кристаллизации кальцита ($a = c = 6,37 \text{ \AA}$, $\beta = 46^\circ 05'$, $n = 2$ [32], $\alpha = 5,35 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$ [33]) из водного раствора при $T = 300 \text{ К}$ расчёт по формуле (4.4) приводит к значению $\sigma_A \sim 40$.

Таким образом, рассматриваемый «мозаичный» механизм кристаллизации реализуется в случае, когда пересыщение раствора достигает значительных величин, а параллельное движение ступеней роста оказывается невозможным из-за наличия на грани растущего кристалла адсорбированных частиц ингибито-

ра. Однако для роста кристалла по рассматриваемому механизму необходимо, чтобы на растущей грани оставалось достаточное количество неблокированных ячеек кристаллической решётки для выстраивания кластера макроскопических размеров, сравнимых с размерами грани кристалла. Таким образом, задача о возможности послойного роста кристалла в атомистической модели сводится к задаче протекания по узлам на двумерной квадратной решётке [26]. Протекание возможно, если относительная доля проницаемой части поверхности $x > x_c$. В случае протекания по узлам двумерной квадратной решётки $x_c \approx 0,592$.

Найдём зависимость относительной доли проницаемой части поверхности (то есть доли неблокированных ячеек кристаллической решётки) x от степени покрытия поверхности ингибитором Θ (и далее, от поверхностной концентрации ингибитора λ и его концентрации в растворе C).

Адсорбируясь на грани кристалла, каждая частица ингибитора блокирует, по крайней мере, одну ячейку кристаллической решётки. Однако если частица ингибитора адсорбируется вблизи прямолинейной границы ячейки кристаллической решётки, то она может блокировать две соседние ячейки. Если предположить, что частицы приблизительно имеют круглую форму с радиусом ρ , то частица заблокирует ровно одну ячейку кристаллической решётки тогда, и только тогда, когда расстояние от центра частицы до любой границы ячейки больше, чем ρ . Это возможно лишь в том случае, если радиус частицы достаточно мал, а именно, удовлетворяет условию

$$2\rho < \min(b,c)\sin\alpha. \quad (4.5)$$

В практически наиболее важных случаях это условие выполняется. Так, для кальцита (ромбоэдрическая сингония) $b = c = 6,37 \text{ \AA}$, $\alpha = 46^\circ 05'$ [32], а радиус иона монокальциевого комплекса НТФ кислоты около $2,2 \text{ \AA}$ [8]. Далее, параметры кристаллической решётки барита (ромбическая сингония) $a = 8,88 \text{ \AA}$, $b = 5,46 \text{ \AA}$, $c = 7,15 \text{ \AA}$ [34]. Таким образом, условие (4.5) выполнено. Такие частицы обозначены на рис. 4.1 цифрой «1». Если расстояние от центра частицы ингибитора до одной из граней ячейки меньше ρ , а до всех остальных граней больше ρ , частица заблокирует ровно две соседние ячейки. Такие частицы

на рис. 4.1 обозначены цифрой «2». Далее, если расстояние в любом направлении от центра частицы до угла ячейки кристаллической решётки меньше ρ , что частица заблокирует сразу четыре ячейки кристаллической решётки, смежных с этим углом. Частица, положение которой иллюстрирует такую возможность, обозначена на рис. 4.1 цифрой «4». Наконец, возможен случай, когда положение центра адсорбированной частицы ингибитора не удовлетворяет ни одному из рассмотренных выше условий. В этом случае частица ингибитора заблокирует три соседние ячейки кристаллической решётки. Частица, расположенная таким образом, обозначена на рис. 4.1 цифрой «3».

Рассмотрим след отдельной ячейки решётки Браве, который в общем случае имеет форму параллелограмма (рис. 4.2). В соответствии со сказанным выше, этот параллелограмм может быть разбит на участки (помеченные на рис. 4.2 цифрами от 1 до 4 и различной штриховкой) следующим образом:

- если проекция центра адсорбированной частицы на грань принадлежит участку, помеченному цифрой «1», то частица блокирует ровно $z = 1$ ячейку кристаллической решётки;
- если проекция центра адсорбированной частицы на грань принадлежит участку, помеченному цифрой «2», то частица блокирует ровно $z = 2$ ячейки кристаллической решётки;
- если проекция центра адсорбированной частицы на грань принадлежит участку, помеченному цифрой «3», то частица блокирует ровно $z = 3$ ячейки кристаллической решётки;
- если проекция центра адсорбированной частицы на грань принадлежит участку, помеченному цифрой «4», то частица блокирует ровно $z = 4$ ячейки кристаллической решётки.

Очевидно, рассмотренные выше четыре различных варианта расположения адсорбированной частицы ингибитора относительно границ ячейки кристаллической решётки образуют полное множество событий при адсорбции частицы ингибитора на грани растущего кристалла. Их суммарная вероятность равна единице. Вероятность же каждого события p_z пропорциональна суммарной площади s_z участков параллелограмма, помеченных цифрой z , и из условия нормировки суммарной вероятности на единицу равна

$$p_z = s_z / s_{\square}, \quad (4.6)$$

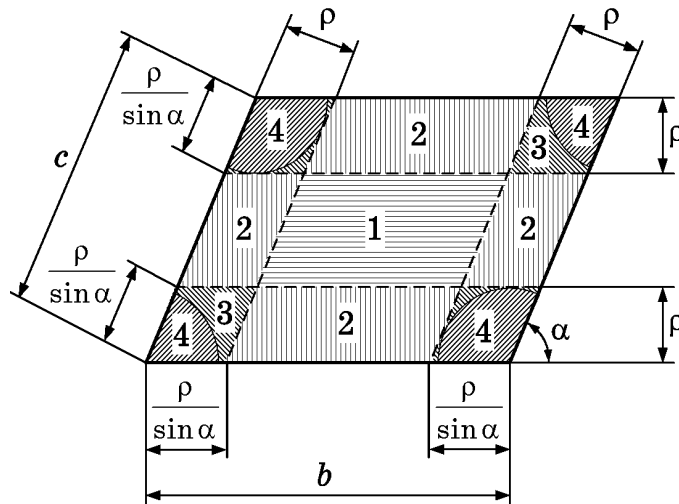


Рис. 4.2.

Разбиение параллелограмма (следа ячейки решётки Браве на грани кристалла) на участки, соответствующие различным случаям положения проекции центра адсорбированной частицы ингибитора на грань кристалла. Цифры, которыми помечены отдельные участки, соответствуют количеству ячеек кристаллической решётки, блокируемых адсорбированной частицей ингибитора с радиусом ρ , проекция центра которой на грань принадлежит данному участку.

где $s_{\square} = bc \sin \alpha$ — площадь параллелограмма. Пользуясь сведениями из элементарной геометрии, вычислим величины s_z :

$$s_1 = (b - 2\rho/\sin \alpha)(c - 2\rho/\sin \alpha) \sin \alpha = bc \sin \alpha - 2b\rho - 2c\rho + 4\rho^2/\sin \alpha;$$

$$s_2 = 2(b - 2\rho/\sin \alpha)\rho + 2(c - 2\rho/\sin \alpha)\rho = 2b\rho + 2c\rho - 8\rho^2/\sin \alpha;$$

$$s_3 = 4\rho^2/\sin \alpha - \pi\rho^2;$$

$$s_4 = \pi\rho^2.$$

(4.7)

Среднее число ячеек кристаллической решётки \mathfrak{Z} , блокируемых одной адсорбированной частицей ингибитора, может быть найдено по формуле математического ожидания случайной величины

$$\mathfrak{Z} = \sum_{z=1}^4 z p_z = \frac{1}{s_{\square}} \sum_{z=1}^4 z s_z, \quad (4.8)$$

откуда

$$\begin{aligned} \mathfrak{Z} &= \frac{1}{bc \sin \alpha} \left[(bc \sin \alpha - 2b\rho - 2c\rho + 4\rho^2 / \sin \alpha) + \right. \\ &+ 2(2b\rho + 2c\rho - 8\rho^2 / \sin \alpha) + 3(4\rho^2 / \sin \alpha - \pi\rho^2) + 4(\pi\rho^2) \left. \right] = \quad (4.9) \\ &= 1 + \frac{2b\rho + 2c\rho + \pi\rho^2}{bc \sin \alpha}. \end{aligned}$$

Таким образом, одна адсорбированная частица ингибитора блокирует в среднем $\mathfrak{Z} = 1 + (2b\rho + 2c\rho + \pi\rho^2) / bc \sin \alpha$ ячеек кристаллической решётки. Число же частиц ингибитора, адсорбированных на площади, равной следу одной ячейки кристаллической решётки на рассматриваемой грани, составит λs_{\square} . Пусть относительная доля проницаемой части поверхности есть x . Тогда, если вследствие адсорбции некоторого малого числа частиц ингибитора величина λ получит малое приращение $d\lambda$, доля проницаемой части поверхности уменьшится на $\mathfrak{Z} s_{\square} d\lambda$, но лишь в том случае, если адсорбированные частицы попадут на проницаемую часть поверхности. В противном случае ничего не изменится, так как уже непроницаемая часть поверхности по-прежнему останется непроницаемой. С учётом принятого допущения о равномерном распределении адсорбируемых частиц по поверхности, изменение относительной доли проницаемой части поверхности dx составит $-x\mathfrak{Z} s_{\square} d\lambda$:

$$dx = -x\mathfrak{Z} s_{\square} d\lambda. \quad (4.10)$$

Кроме того, очевидно, что

$$x|_{\lambda=0} = 1. \quad (4.11)$$

Интеграл уравнения (4.10) с начальными условиями (4.11) есть

$$x = \exp(-\mathfrak{Z} \lambda s_{\square}). \quad (4.12)$$

Подставляя (4.9) в (4.12), получим

$$x = \exp \left[-\lambda s_{\square} \left(1 + \frac{2b\rho + 2c\rho + \pi\rho^2}{bc \sin \alpha} \right) \right] =$$

$$= \exp \left[-\lambda (bc \sin \alpha + 2b\rho + 2c\rho + \pi\rho^2) \right]. \quad (4.13)$$

В предположении о круглой форме частиц ингибитора площадь частицы составит $f = \pi\rho^2$, а степень покрытия $\Theta = \lambda\pi\rho^2$. Соответственно, уравнение (4.13) примет вид

$$x = \exp \left[-\Theta \left(1 + \frac{bc \sin \alpha + 2b\rho + 2c\rho}{\pi\rho^2} \right) \right]. \quad (4.14)$$

Приравнявая $x = x_c \approx 0,592$ и разрешая уравнение (4.14) относительно Θ , получим выражение для критической степени покрытия поверхности в атомистической теории адсорбционного ингибирования кристаллизации:

$$\Theta_A = \frac{-\ln 0,592}{1 + \frac{bc \sin \alpha + 2b\rho + 2c\rho}{\pi\rho^2}} \approx \frac{0,524}{1 + \frac{bc \sin \alpha + 2b\rho + 2c\rho}{\pi\rho^2}}. \quad (4.15)$$

Напомним, что это выражение относится к грани (100) тригонального кристалла. Соответствующие выражения для других одноединичных граней кристаллов различных сингоний приводятся в таблице 4.1.

Очевидно, что если расчёты по формулам табл. 4.1 приводит к различным значениям Θ_A для различных граней кристалла, то для практических целей за величину степени покрытия поверхности, обеспечивающую полное ингибирование кристаллизации, следует принимать максимальное из вычисленных значений Θ_A . При этом следует ещё иметь в виду, что в приведённых расчётах, вообще, не учитывались грани общего положения. В действительности эти грани изобилуют изломами (кинками), и влияние адсорбантов на кристаллизацию на гранях общего положения и высокоиндексных гранях, вероятнее всего, определяется адсорбцией в кинках.

Таблица 4.1

Значения критической степени покрытия Θ_A
для одноединичных граней кристаллов различных сингоний

Сингония	Индексы граней			
	100	010	001	
Триклинная	$\frac{0,524}{1 + \frac{bc \sin \alpha + 2\rho(b+c)}{\pi\rho^2}}$	$\frac{0,524}{1 + \frac{ac \sin \beta + 2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}}$	$\frac{0,524}{1 + \frac{ab \sin \gamma + 2\rho(a+b)}{\pi\rho^2}}$	
Моноклинная	$\frac{0,524}{1 + \frac{bc + 2\rho(b+c)}{\pi\rho^2}}$	$\frac{0,524}{1 + \frac{ac \sin \beta + 2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}}$	$\frac{0,524}{1 + \frac{ab + 2\rho(a+b)}{\pi\rho^2}}$	
Ромбическая	$\frac{0,524}{1 + \frac{bc + 2\rho(b+c)}{\pi\rho^2}}$	$\frac{0,524}{1 + \frac{ac + 2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}}$	$\frac{0,524}{1 + \frac{ab + 2\rho(a+b)}{\pi\rho^2}}$	
Ромбоэдрическая	$\frac{0,524}{1 + \frac{a^2 \sin \alpha + 4\rho a}{\pi\rho^2}}$			
Тетрагональная	$\frac{0,524}{1 + \frac{ac + 2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}}$		$\frac{0,524}{1 + \frac{a^2 + 4a\rho}{\pi\rho^2}}$	
Кубическая	$\frac{0,524}{1 + \frac{a^2 + 4a\rho}{\pi\rho^2}}$			
Гексагональная	10 $\bar{1}$ 0	01 $\bar{1}$ 0	1 $\bar{1}$ 00	0001
	$\frac{0,524}{1 + \frac{ac + 2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}}$			$\frac{0,524}{1 + \frac{a^2\sqrt{3} + 8\rho a}{2\pi\rho^2}}$

Рассмотрим теперь практические примеры расчёта по формулам табл. 4.1.

Пример 1. Ингибирование кристаллизации карбоната кальция монокальциевым комплексом НТФ кислоты.

Карбонат кальция может кристаллизоваться в виде двух различных полиморфных форм: кальцита и арагонита [32]. Кальцит принадлежит к ромбоэдрической сингонии и имеет параметры кристаллической решётки $a = 6,37 \text{ \AA}$, $\alpha = 46^\circ 05'$. Радиус

иона монокальциевого комплекса НТФ кислоты около 2,2 Å. Расчёт по соответствующей формуле приводит к значению

$$\Theta_A^{\text{CALCITE}} = \frac{0,524}{1 + \frac{a^2 \sin \alpha + 4a\rho}{\pi \rho^2}} = 0,079.$$

Кристалл арагонита относится к ромбической сингонии и имеет параметры решётки $a = 5,73 \text{ Å}$, $b = 4,95 \text{ Å}$, $c = 7,95 \text{ Å}$. Расчёт по соответствующим формулам табл. 4.1 приводит к значениям

$$\Theta_A^{\text{ARAGONITE}(100)} = \frac{0,524}{1 + \frac{bc + 2\rho(b+c)}{\pi \rho^2}} = 0,072;$$

$$\Theta_A^{\text{ARAGONITE}(010)} = \frac{0,524}{1 + \frac{ac + 2\rho(a+c)}{\pi \rho^2}} = 0,066;$$

$$\Theta_A^{\text{ARAGONITE}(001)} = \frac{0,524}{1 + \frac{ab + 2\rho(a+b)}{\pi \rho^2}} = 0,088.$$

Наибольшее значение $\Theta_A^{\text{ARAGONITE}}$ получается для грани (001) и составляет 0,088. Таким образом, для полного ингибирования кристаллизации арагонита необходима большая степень покрытия поверхности, чем для полного ингибирования кристаллизации кальцита. Это вполне согласуется с экспериментальными данными авторов работ [35, 36], показывающих, что в присутствии нитрилотриметилфосфоновой кислоты и других органофосфонатов карбонат кальция кристаллизуется преимущественно в виде арагонита. Данный факт не объясняется действием сил поверхностного натяжения, учитывая, что поверхностное натяжение на границе арагонита с водой достигает 0,145 Дж/м² [33]. Численные значения полученных данных неплохо согласуются с экспериментальными данными $\Theta_A \sim 0,1$, приведёнными в работе [10].

Пример 2. Ингибирование кристаллизации барита монокальциевым комплексом НТФ кислоты.

Барит принадлежит к ромбической сингонии и имеет параметры кристаллической решётки $a = 8,88 \text{ \AA}$, $b = 5,46 \text{ \AA}$, $c = 7,15 \text{ \AA}$. Расчёт по соответствующим формулам приводит к значениям

$$\Theta_A^{\text{BARITE}(100)} = \frac{0,524}{1 + \frac{bc + 2\rho(b+c)}{\pi\rho^2}} = 0,107;$$

$$\Theta_A^{\text{BARITE}(010)} = \frac{0,524}{1 + \frac{ac + 2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}} = 0,078;$$

$$\Theta_A^{\text{BARITE}(001)} = \frac{0,524}{1 + \frac{ab + 2\rho(a+b)}{\pi\rho^2}} = 0,063.$$

Наибольшее значение Θ_A^{BARITE} получается для грани (100) и составляет 0,107. В то же время экспериментально показано [11], что критическое значение степени покрытия поверхности составляет около 0,16. По-видимому, причина расхождения кроется в том, что, по данным Хартмана и Строма [38], рост кристаллов барита может осуществляться ячейками, параметры которых вдвое меньше периодов идентичности кристаллической решётки. Приняв в расчёте параметры $b' = b/2 = 2,73 \text{ \AA}$ и $c' = c/2 = 3,64 \text{ \AA}$, получим значение

$$\Theta_A^{\text{BARITE}} = \frac{0,524}{1 + \frac{b'c' + 2\rho(b'+c')}{\pi\rho^2}} = 0,151,$$

которое хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Приведённые примеры показывают согласие предложенной атомистической теории адсорбционного ингибирования кристаллизации с экспериментальными данными. Вычисленные по ней значения Θ_A получаются несколько заниженными в срав-

нении с экспериментальными данными. Однако, если учесть все допущения, сделанные при анализе, то можно признать, что согласие теоретических результатов с опытными данными весьма неплохое, а качественное согласие полное. Это лучше, чем можно было бы ожидать, ведь в действительности принятые допущения неверны.

Во-первых, адсорбированные частицы ингибитора распределяются по поверхности, по-видимому, неравномерно. На это указывают, в частности, данные Томсона и др. [11], которые показывают, что предельная поверхностная концентрация монокальциевого комплекса НТФ кислоты при адсорбции на барите составляет (в расчёте на НТФ кислоту) лишь около 1 мг/м^2 , что соответствует $\lambda_\infty \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Для круглых частиц формы с радиусом $2,2 \text{ \AA}$ это приводит к значению $\Theta \approx 0,32$, что заведомо меньше любой плотной упаковки. Из сказанного можно заключить, адсорбция частиц ингибитора сопровождается «выбором удобного места» на поверхности кристалла.

Во-вторых, форма частиц, по-видимому, отличается от круга. Вообще, «контуры» частицы ингибитора определяются распределением электронной плотности и говорить о «радиусе» можно лишь с точностью порядка 1 \AA . Это вносит существенную погрешность в расчёты по предложенной теории.

В третьих, как показывает пример с расчётом Θ_A для барита, для правильного применения расчётных формул необходимо знать не только формальные периоды идентичности кристаллической решётки, но и фактические периоды расположения в ней связанных рядов ионов, которые могут отличаться от периодов идентичности (как правило, в целое число раз).

Можно сказать, что предложенная атомистическая модель кристаллизации представляет собой лишь расчётную схему. Однако, выбирая аппроксимативные значения радиусов частиц ингибитора по критерию согласия с известными литературными данными по критическим степеням заполнения поверхности, можно получать количественные результаты расчёта.

При $\Theta > \Theta_A$ $x < x_c$ и, следовательно, возможность непрерывной застройки растущей грани кристалла отсутствует. В этом случае на грани имеются лишь отдельные кластеры, состоящие из малого числа неблокированных ячеек кристаллической решётки — островки локализации движущихся ступеней роста.

Характерный линейный размер такого кластера (длина локализации, корреляционная длина) l_L при $x < x_C$ удовлетворяет выражению

$$l_L \propto |x - x_C|^{-\nu}, \quad (4.16)$$

где ν — критический индекс длины локализации, равный для двумерной решётки $4/3$. Учитывая, что (4.14) можно представить в виде

$$x = \exp(-0,524 \Theta / \Theta_A), \quad (4.17)$$

перепишем (4.16) в виде

$$l_L \propto \left| \exp(-0,524 \Theta / \Theta_A) - 0,592 \right|^{-4/3}, \quad (4.18)$$

откуда видно, что с ростом Θ длина локализации l_L быстро убывает и вскоре достигает значения $l_L \sim 1$.

Таким образом, при $\Theta > \Theta_A$ ступенчатый механизм роста невозможен даже для типичных ионных кристаллов. Застройка практически каждой ячейки кристаллической решётки осуществляется независимо и сопровождается увеличением поверхности кристалла на площадь четырёх граней ячейки, перпендикулярных к плоскости грани кристалла. Например, в случае ранее рассмотренной грани (100) триклинного кристалла поверхность увеличивается на величину $\Delta s = 2a(c \sin \beta + b \sin \gamma)$. Соответственно, необходимое для процесса кристаллизации дополнительное пересыщение σ'_A составит

$$\sigma'_A = \exp \left[2aa(c \sin \beta + b \sin \gamma) / nkT \right] - 1. \quad (4.19)$$

Например, в случае кристаллизации кальцита ($a = b = c = 6,37 \text{ \AA}$, $\beta = \gamma = 46^\circ 05'$) из водного раствора при $T = 300 \text{ K}$ величина $\sigma'_A = \exp(4aa^2 \sin \beta / nkT) - 1 \sim 1,9 \cdot 10^3$. Это согласуется с экспериментальными данными: автором настоящей работы описан случай [6], когда кристаллизация карбоната кальция из водной среды с добавкой НТФ кислоты не происходила даже при относительном пересыщении $\sigma \sim 10^3$.

Пользуясь широко известной [40] формулой $r_c = 2a\nu/\Delta\mu = 2a\nu/kT \ln(\sigma + 1)$, оценим критический радиус шарообразного зародыша r_c , соответствующий относительному пересыщению, описываемому уравнением (4.19):

$$r_c = \frac{2a\nu}{kT \ln(\sigma'_A + 1)} = \frac{2a\nu}{kT \ln\{\exp[2aa(c \sin \beta + b \sin \gamma)/nkT]\}} =$$

$$= \frac{\nu n}{a(c \sin \beta + b \sin \gamma)} = \frac{\mathfrak{V}}{a(c \sin \beta + b \sin \gamma)} \sim \frac{\mathfrak{h}}{2}, \quad (4.20)$$

где $\mathfrak{V} = \nu n$ — объём ячейки кристаллической решётки, $\mathfrak{h} = (a + b + c)/3$ — среднее арифметическое параметров ячейки кристаллической решётки. То есть критический радиус шарообразного зародыша имеет порядок половины среднего арифметического параметров ячейки кристаллической решётки. Разумеется, при $r_c \sim \mathfrak{h}/2$ уже нельзя говорить о шарообразном зародыше, так как фактически «зародышем» является одна ячейка кристаллической решётки. Этот результат наводит на мысль об абсурдности расчёта (4.20).

Тем более удивительно, что в целом ряде печатных работ [41 — 43] приводятся вычисленные по результатам экспериментов значения критического радиуса шарообразного зародыша для некоторых ионных кристаллов в присутствии ортофосфонатов. Так, для случая кристаллизации CaCO_3 в присутствии ОЭДФ кислоты критический радиус зародыша по данным [41] составляет 3,4 — 3,9 Å (для кальцита $\mathfrak{h}/2 \approx 3,2$ Å); для процесса кристаллизации CaSO_4 в присутствии НТФ кислоты критический радиус зародыша по данным [42] составляет 4,3 — 6,2 Å, а по данным [43] 4,1 — 7,1 Å (для гипса $\mathfrak{h}/2 \approx 4,6$ Å).

Таким образом, согласие между оценкой по формуле (4.20) и экспериментальными данными оказывается весьма хорошим, и едва ли речь здесь идёт о случайном совпадении. Однако совершенно непонятно, как это возможно, если методы интерпретации экспериментальных данных в работах [41 — 43], так же, как и расчёт (4.20), лежат далеко за пределами справедливости принятых допущений. По-видимому, формула (4.20) всё же отражает сущность процесса зародышеобразования в условиях

сверхкритической степени покрытия поверхности ингибитором. Применение же приближения шарообразного зародыша для интерпретации экспериментальных данных в этих условиях, хотя и совершенно нефизично, вместе с тем даёт более или менее справедливую математическую экстраполяцию в области атомных размеров «зародыша».

Таким образом, если степень покрытия поверхности кристалла адсорбированными частицами ингибитора превосходит Θ_A , то дальнейшая кристаллизация может происходить лишь при таких пересыщениях $\sigma > \sigma'_A$, при которых критический размер зародыша имеет порядок размера ячейки кристаллической решётки. Это приводит к тому, что зародышеобразование приобретает лавинообразный характер по всему объёму раствора. Предотвращение образования твёрдой фазы при пересыщениях раствора, превосходящих σ'_A , путём введения адсорбционных ингибиторов, невозможно.

Сумма результатов, полученных в параграфах 3 и 4, иллюстрируется рис. 4.3, на котором показана зависимость критической концентрации ингибитора C_C , полностью подавляющей рост кристаллов, от относительного пересыщения раствора σ . При малых значениях относительного пересыщения мы имеем область, в которой ингибирование кристаллизации объясняется торможением искривлённых ступеней роста, причём радиус кривизны ступеней значительно больше параметров кристаллической решётки: $r \gg a$. В этих условиях применим феноменологический подход, который даёт описание ингибирования кристаллизации выражением (3.31). При значениях относительного пересыщения порядка σ_A и больше справедлива атомистическая теория ингибирования кристаллизации, основанная на теории протекания. В интервале относительного пересыщения от σ_A до σ'_A кристаллизация невозможна из-за локализации ступеней роста на участках, имеющих размеры порядка параметра кристаллической решётки. Наконец, при $\sigma > \sigma'_A$ становится возможным массовое образование зародышей кристаллизации с размерами порядка параметра кристаллической решётки. Полное ингибирование кристаллизации в этих условиях невозможно до тех пор, пока вследствие образования зародышей относительное пересыщение раствора не уменьшится ниже вели-

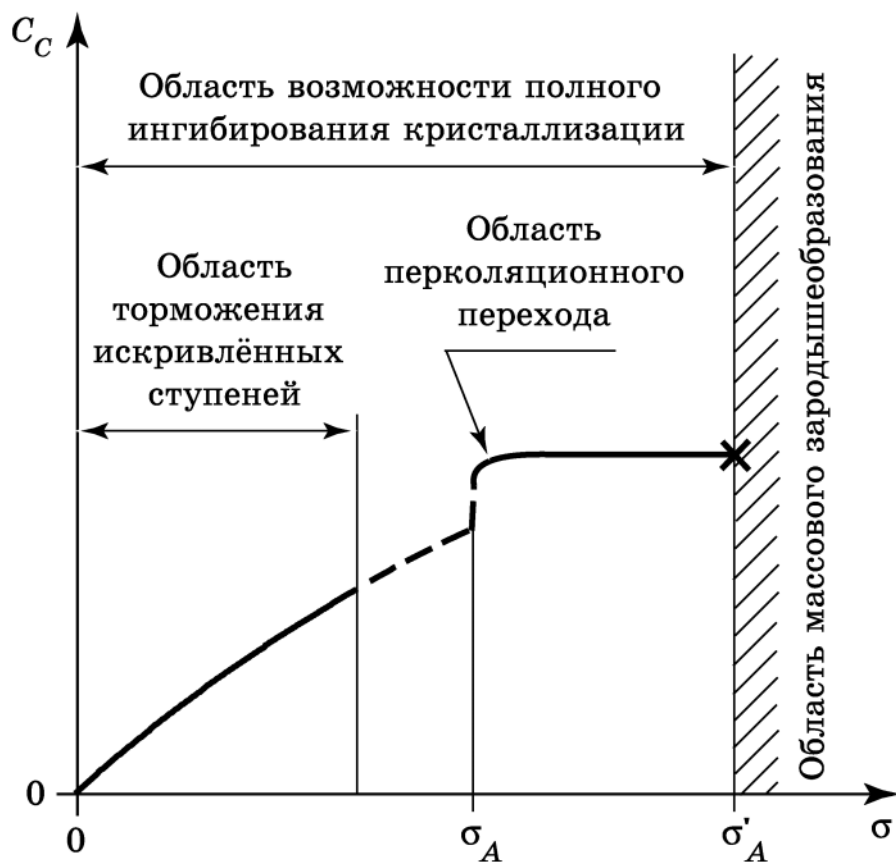


Рис. 4.3.

Зависимость критической концентрации ингибитора C_c , полностью подавляющей рост кристаллов, от относительного пересыщения раствора σ , описываемая при помощи феноменологического и атомистического подхода.

чины σ'_A . Лишь после этого образование новых и рост образовавшихся ранее зародышей кристаллов прекратится.

5. ИНГИБИРОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В СИЛЬНО ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ

В случае значительного пересыщения раствора ($\sigma > \sigma'_A$) потенциальный барьер образования зародыша оказывается весьма малым, и по всему объёму раствора быстро возникает большое количество зародышей критического и сверхкритического размера. (Возникновение зародышей субкритического размера в этих условиях практически невозможно, так как зародыш, содержащий одну ячейку кристаллической решётки, оказывается уже сверхкритическим.)

В результате процесса массового зародышеобразования относительное пересыщение раствора снижается от первоначальной величины σ до величины остаточного пересыщения σ_R , которая зависит от концентрации ингибитора. Соответственно, концентрация растворённого вещества снижается от начального значения c до остаточной величины, составляющей $c_R = \sqrt[i]{c_0^i (\sigma_R + 1)} = c_0 (\sigma_R + 1)^{1/i}$. Из условия материального баланса очевидно, что в единице объёма раствора образуется твёрдая фаза общей массой

$$m_S = m_0 (c - c_R) = m_0 \left[c - c_0 (\sigma_R + 1)^{1/i} \right] \quad (5.1)$$

где m_0 — масса структурной единицы кристаллического вещества, и объёмом

$$V_S = m_0 \frac{c - c_0 (\sigma_R + 1)^{1/i}}{\rho_S}, \quad (5.2)$$

где ρ_S — плотность твёрдой фазы.

Оценить количество возникающих зародышей в единице объёма раствора и их суммарную поверхность можно, условно приняв форму зародыша сферической с радиусом r_N . Тогда объём зародыша составит $V_N = 4\pi r_N^3/3$, площадь его поверхности $4\pi r_N^2$, а удельная поверхность (отношение площади поверхности к объёму, или суммарная поверхность на единицу объёма твёрдой фазы) — $\mathfrak{s} = 3/r_N$. Положив $r_N \sim r_C$, где критический радиус

r_c определяется по формуле (4.20), получим, что количество зародышей в единице объёма раствора

$$N_N = \frac{V_S}{V_N} = m_0 \frac{c - c_0 (\sigma_R + 1)^{1/i}}{4\rho_S \pi r_N^3 / 3} \sim m_0 \frac{c - c_0 (\sigma_R + 1)^{1/i}}{4\rho_S \pi \mathfrak{h}^3 / 3 \cdot 8} = \frac{6m_0}{\pi} \frac{c - c_0 (\sigma_R + 1)^{1/i}}{\rho_S \mathfrak{h}^3} \quad (5.3)$$

а суммарная поверхность твёрдой фазы, образовавшейся в единице объёма раствора

$$S_S = \mathfrak{s} V_S = \frac{3m_0}{r_N} \frac{c - c_0 (\sigma_R + 1)^{1/i}}{\rho_S} \sim \frac{6m_0}{\mathfrak{h}} \frac{c - c_0 (\sigma_R + 1)^{1/i}}{\rho_S}. \quad (5.4)$$

На поверхности образовавшейся твёрдой фазы адсорбируется ингибитор. В результате перераспределения ингибитора между объёмом раствора и поверхностью твёрдой фазы концентрация ингибитора уменьшается от начального значения C до остаточной величины C_R . Уравнение материального баланса по ингибитору имеет вид:

$$\lambda_R S_S + C_R = C. \quad (5.5)$$

Здесь λ_R — поверхностная концентрация ингибитора в равновесии с остаточной объёмной концентрацией C_R , определяемая, согласно (3.20), как

$$\lambda_R = C_R K_A. \quad (5.6)$$

Подставляя (5.6) в (5.5), перепишем уравнение материального баланса (5.5) в виде $C_R K_A S_S + C_R = C$, откуда

$$C_R = \frac{C}{1 + K_A S_S}. \quad (5.7)$$

Подставляя (5.6) в (5.7), получим $\lambda_R = \frac{CK_A}{1 + K_A S_S}$, что соответствует степени заполнения поверхности

$$\Theta_R = \frac{CK_A f}{1 + K_A S_S}. \quad (5.8)$$

В случае $\Theta_R \geq \Theta_A$ дальнейший рост кристаллов невозможен и процесс останавливается на стадии зародышеобразования. В этом случае $\sigma_R = \sigma'_A$, где σ'_A вычисляется по уравнению (4.19). Решая уравнение (5.8) с учётом выражения (5.4) при $\Theta_R = \Theta_A$, $\sigma_R = \sigma'_A$, получим порядок величины исходной концентрации ингибитора

$$C = \Theta_A \frac{1 + K_A S_S}{K_A f} \sim \frac{\Theta_A}{f} \left[\frac{1}{K_A} + \frac{6m_0}{\hbar} \frac{c - c_0 (\sigma'_A + 1)^{1/i}}{\rho_S} \right], \quad (5.9)$$

в принципе позволяющей подавить процесс кристаллизации на стадии зародышеобразования.

Чтобы уяснить смысл выражения (5.9), приведём численный пример. Рассмотрим гипотетический водный раствор, содержащий в 1 м^3 $c = 4 \cdot 10^{24}$ пар ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} (что в терминах и единицах, привычных энергетикам, соответствует жёсткости воды 13 мг-экв/л и такому же значению карбонатной щёлочности). Масса структурной единицы углекислого кальция (пары ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-}) составляет $m_0 = 100 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$; $i = 2$. (Массовая концентрация углекислого кальция в рассматриваемом растворе составит $4 \cdot 10^{24} \cdot 1,66 \cdot 10^{-25} = 0,668 \text{ кг/м}^3$.) Равновесную концентрацию углекислого кальция c_0 в растворе, находящемся в контакте с ювенильной поверхностью кристалла, можно вычислить из известной [30] величины произведения растворимости углекислого кальция (произведения концентраций ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , выраженных в моль/л), которая при $T = 300 \text{ К}$ составляет $10^{-8,37}$, или $4,27 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}^2$. Приняв (из условия электронейтральности), что концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} равны друг другу, получим $c_0 = \sqrt{4,27 \cdot 10^{-9}} = 6,53 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, или $c_0 = 3,93 \cdot 10^{22}$ пар ионов в 1 м^3 . Остаточное пересыщение примем равным $\sigma'_A \sim 1,9 \cdot 10^3$ на основании расчёта по формуле (4.19). Плотность кальцита

$\rho_s = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\mathfrak{h} = 6,37 \text{ \AA} = 6,37 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. В качестве ингибитора кристаллизации углекислого кальция рассмотрим монокальциевый комплекс НТФ кислоты. Значение константы адсорбции этого комплекса на поверхности кристалла кальцита, по литературным данным [11], составляет $K_A = 0,27 \text{ л/м}^2 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}$, площадь адсорбированной частицы $f = 1,38 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. Критическая степень заполнения поверхности $\Theta_A \sim 0,1$. Подставляя перечисленные численные значения в формулу (5.9), получим:

$$C \sim \frac{0,1}{1,38 \cdot 10^{-19}} \left[\frac{1}{2,7 \cdot 10^{-4}} + \frac{6 \cdot 1,66 \cdot 10^{-25}}{6,37 \cdot 10^{-10}} \cdot \frac{4 \cdot 10^{24} - 3,93 \cdot 10^{22} \cdot (1,9 \cdot 10^3 + 1)^{1/2}}{2,7 \cdot 10^3} \right] =$$

$$= 9,59 \cdot 10^{23}, \quad (5.10)$$

или $C \sim 10^{24} \sim 0,25 \text{ с}$. Таким образом, при рассматриваемой концентрации карбоната кальция в растворе для ингибирования кристаллизации на стадии зародышеобразования необходимо ввести один ион ингибитора (или одну молекулу НТФ кислоты) примерно на четыре пары ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} . В рассматриваемом случае необходимо ввести в 1 м^3 раствора порядка $9,59 \cdot 10^{23}$ молекул, или $9,59 \cdot 10^{23} \cdot 299 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \sim 0,5 \text{ кг}$ НТФ кислоты.

Приведённый расчёт характеризует область состояния системы, которая в работе Рудаковой и др. [13] названа областью стехиометрического комплексообразования (участок C на рис. 1.3). Такого порядка дозировки комплексообразующих реагентов применяются для химических очисток теплотехнического оборудования. Применение соответствующих дозировок для ингибирования кристаллизации солей жёсткости в целях предотвращения накипеобразования экономически не оправдано из-за непомерно большого расхода дорогостоящих ингибирующих реагентов, например НТФ кислоты.

На практике для ингибирования кристаллизации солей щёлочноземельных металлов из жёстких вод применяются значительно (на два — три порядка) меньшие концентрации ингибитора. В этом случае ингибитора недостаточно для того, чтобы

полностью остановить процесс кристаллизации на стадии зародышеобразования. Поэтому происходит, хотя бы и с небольшой скоростью, укрупнение образовавшихся зародышей и рост кристаллических зёрен.

Этот процесс описывается теорией Лифшица — Слёзова, изложенной в работе [44]. Данная теория исходит из ряда допущений. Во-первых, форма зёрен предполагается шарообразной. Во-вторых, массоперенос между зёрнами осуществляется только через посредство жидкой фазы, то есть непосредственный механический контакт зёрен отсутствует или его влияние пренебрежимо мало. Исходя из сделанных допущений, можно показать, что распределение числа зёрен по радиусам r асимптотически приближается к теоретической функции распределения:

$$P_N(u) = \begin{cases} 0, & u < 0 \\ \frac{3^4 e u^2 \exp[-1/(1-2u/3)]}{2^{5/3} (u+3)^{7/3} (3/2-u)^{11/3}}, & 0 \leq u \leq 3/2, \\ 0, & u > 3/2 \end{cases} \quad (5.11)$$

где $u = r/\bar{r}$, \bar{r} — средний радиус зерна, который в процессе роста зёрен возрастает с течением времени. Удельная поверхность шарообразного зерна с радиусом r есть $s(r) = 3/r$. На рис. 5.1 представлены функции распределения числа зёрен и их удельной поверхности по размерам. Средняя удельная поверхность твёрдой фазы со средним радиусом зерна, равным \bar{r} , составит

$$\bar{s}(\bar{r}) = \frac{3}{\bar{r}} \int_0^{3/2} \frac{P_N(r') dr'}{r'} = \frac{3,23}{\bar{r}}. \quad (5.12)$$

С увеличением среднего радиуса зерна твёрдой фазы её удельная поверхность будет снижаться. Будет снижаться и суммарная площадь поверхности твёрдой фазы, которая может быть определена из формулы (5.4) с учётом соотношения (5.12):

$$S_s(\bar{r}) = \bar{s}(\bar{r}) V_s = \frac{3,23 m_0 c - c_0 (\sigma'_A + 1)^{1/i}}{\bar{r} \rho_s}. \quad (5.13)$$

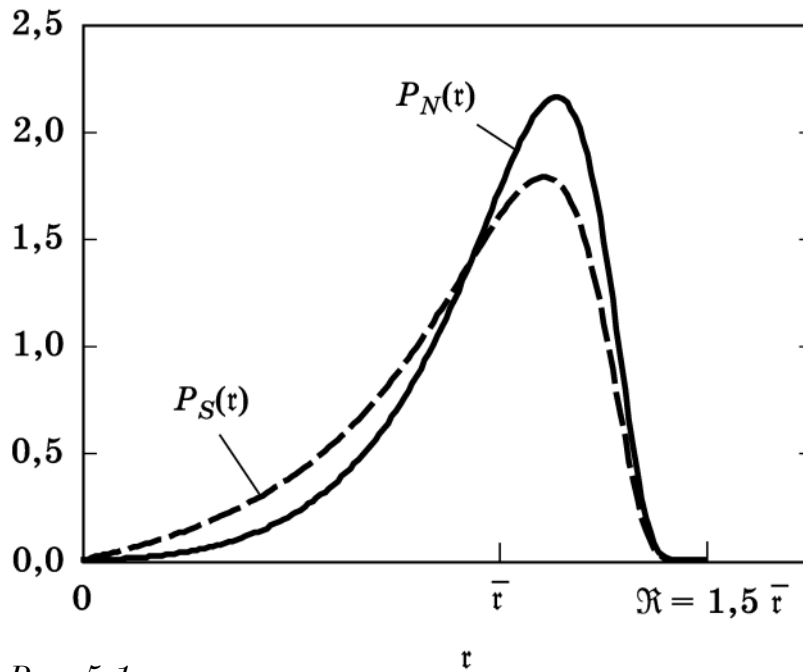


Рис. 5.1.
Асимптотическое статистическое распределение числа сферических зёрен твёрдой фазы $P_N(\mathbf{r})$ и их удельной поверхности $P_S(\mathbf{r})$ по размерам зёрен в теории Лифшица — Слёзова заключено в пределах от 0 до $\mathfrak{K} = 1,5 \bar{r}$, где \bar{r} — средний размер зерна.

Соответственно, остаточная концентрация ингибитора в растворе, исчисляемая по формуле (5.7) и степень покрытия поверхности твёрдой фазы (5.8) будут возрастать, а скорость роста зёрен — снижаться. Следовательно, процесс укрупнения зёрен является самотормозящимся. Когда степень покрытия поверхности зёрен ингибитором достигнет критического значения Θ_A , процесс укрупнения зёрен прекратится. Значение среднего радиуса зерна \bar{r} , достижимого в процессе укрупнения зёрен, зависит от начальной концентрации ингибитора C . Уравнение, связывающее начальную концентрацию ингибитора и средний размер зерна \bar{r} в равновесной системе, можно получить, решая уравнение (5.8) с учётом выражения (5.13) при $\Theta_R = \Theta_A$, $\sigma_R = \sigma'_A$:

$$C = \frac{\Theta_A}{f} \left[\frac{1}{K_A} + \frac{3,23 m_0}{\bar{r}} \frac{c - c_0 (\sigma'_A + 1)^{1/i}}{\rho_S} \right]. \quad (5.14)$$

Полученное уравнение позволяет определить начальную концентрацию ингибитора в растворе, необходимую для того, чтобы средний размер зерна \bar{r} не превысит наперёд заданного значения. При этом максимально возможный размер зерна составит $\mathfrak{X} = 3\bar{r}/2$. Дозировка ингибитора \mathfrak{D} (в кг/м³), необходимая для предотвращения образования зёрен твёрдой фазы с размером, большим, чем \mathfrak{X} , может быть вычислена по формуле

$$\mathfrak{D} = \frac{M_0 \Theta_A}{f} \left[\frac{1}{K_A} + \frac{4,85 m_0 c - c_0 (\sigma'_A + 1)^{1/i}}{\mathfrak{X} \rho_s} \right], \quad (5.15)$$

где M_0 — масса частицы ингибитора.

Расчётная зависимость между максимальным размером зерна твёрдой фазы \mathfrak{X} и дозировкой \mathfrak{D} ингибитора (НТФ кислоты) для раствора углекислого кальция с концентрацией $c = 4 \cdot 10^{24}$ пар ионов в 1 м³ при $T = 300$ К графически изображена на рис. 5.2. Можно видеть, что зависимость имеет гиперболический характер и по мере увеличения размеров зёрен твёрдой фазы выходит на ограничение.

Анализ зависимости, описываемой формулой (5.15) и графически иллюстрируемой рис. 5.2, позволяет объяснить расхождение между значениями необходимой дозировки ингибитора \mathfrak{D} , экспериментально определяемыми различными методами. Так, например, в работах [11, 12] приводится информация о том, что для ингибирования кристаллизации углекислого кальция из воды с жёсткостью 15 мг-экв/дм³ достаточна концентрация НТФ кислоты 1,0 — 1,5 г/м³. В работе же Дрикера и др. [10] показано, что для ингибирования кристаллизации углекислого кальция из воды с жёсткостью около 13 мг-экв/дм³ необходима дозировка ингибитора ИОМС-1 (основным компонентом которого является НТФ кислота) 3,0 — 5,0 г/м³. Ещё большие дозировки НТФ кислоты (5,0 — 10,0 г/м³) приводятся в работе [45]. Такого рода расхождения проанализированы в работе [46], причём среди многих возможных причин расхождений указана и адсорбция ингибитора на частицах твёрдой фазы.

При этом в работах [11] и [12] образование кристаллической фазы регистрировалось турбидиметрическим методом (по уменьшению светопропускания раствора из-за поглощения и рассеяния света частицами твёрдой фазы). Авторы же работ [10]

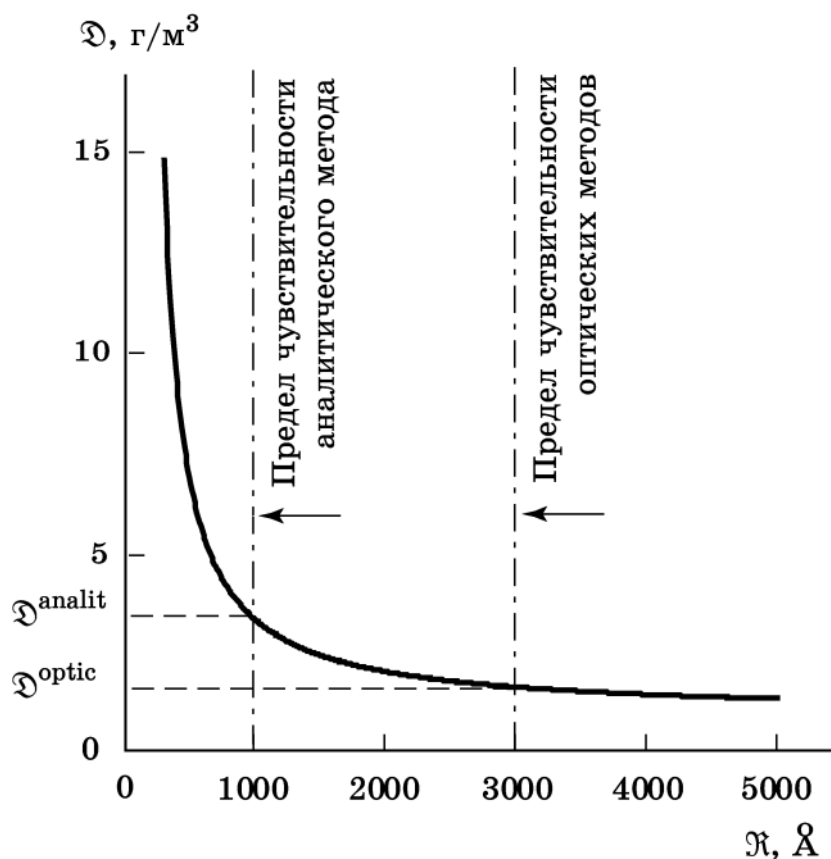


Рис. 5.2.

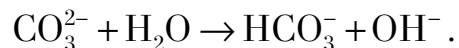
Зависимость между максимальным размером зерна твёрдой фазы X и дозировкой D ингибитора (НТФ кислоты) для раствора углекислого кальция с концентрацией $c = 4 \cdot 10^{24}$ пар ионов в 1 м^3 при $T = 300 \text{ К}$ [расчёт по формуле (5.15)]. Экспериментальное определение необходимой дозировки D различными методами, имеющими различный порог обнаружения твёрдой фазы, приводит к различным значениям необходимой дозировки D .

и [45] обнаруживали образование твёрдой фазы, сравнивая значения начальной (c) и остаточной (c_R) концентрации углекислого кальция, причём c_R определяли количественным химическим анализом тщательно отфильтрованного раствора. Наличие разброса частиц твёрдой фазы по размерам приводит к необходимости учесть нижний предел радиуса частиц твёрдой фазы, обнаруживаемой тем или иным экспериментальным методом. Так, турбидиметрический метод не позволяет уверенно обнаруживать частицы твёрдой фазы с размером, меньшим длины световой волны, что составляет несколько тысяч ангстрем. Химико-

аналитический метод, основанный на отделении частиц твёрдой фазы фильтрованием, более чувствителен, так как лучшие фильтры позволяют задерживать частицы с радиусом менее тысячи ангстрем. Из рис. 5.2 видно, что экспериментальные методы, обладающие различными размерными пределами обнаруживаемых частиц твёрдой фазы, приводят к получению различных значений необходимой дозировки ингибитора \mathfrak{D} . Значение $\mathfrak{D}_{\text{ОРТИС}}$, соответствующее максимальному радиусу частиц твёрдой фазы $\mathfrak{X} = 3000 \text{ \AA}$, который является минимально обнаруживаемым турбидиметрическим методом, составляет $1,5 \text{ г/м}^3$. Полученное значение $\mathfrak{D}_{\text{ОРТИС}}$ соответствует дозировкам, полученным турбидиметрическим методом в работах [11, 12]. Значение же $\mathfrak{D}_{\text{АНАЛИТ}}$ соответствует максимальному радиусу частиц твёрдой фазы $\mathfrak{X} = 1000 \text{ \AA}$, минимально задерживаемых фильтром в химико-аналитическом методе, и составляет $3,5 \text{ г/м}^3$. Это значение, в свою очередь, согласуется с экспериментальными данными, полученным химико-аналитическим методом в работе [10].

Полученные результаты показывают, что, как для правильной интерпретации экспериментальных данных по дозированию ингибиторов, так и для практического использования формулы (5.15) необходимо задаться предельно допустимым размером зерна твёрдой фазы \mathfrak{X} . С практической точки зрения в большинстве случаев необходимо и достаточно, чтобы система «раствор — взвесь» в поле гравитации на поверхности Земли с учётом температурных флуктуаций и иных неизбежных внешних возмущений оставалась макроскопически однородной в течение достаточно продолжительного времени. Как правило, этому требованию отвечают дисперсные системы, содержащие частицы с размерами порядка $0,1 \text{ мкм}$, или 1000 \AA (коллоидные растворы). Факторами, обеспечивающими стабильность таких дисперсных систем, являются тепловое движение молекул жидкости, вызывающее броуновское движение частиц твёрдой фазы, и наличие на поверхности частиц твёрдой фазы одноимённых электрических зарядов, вызывающих взаимное отталкивание частиц. Возникновение электрических зарядов на поверхности частиц твёрдой фазы объясняется тем, что условие электронейтральности частиц твёрдой фазы выполняется лишь приближенно. Так как в действительности, в отличие от идеального примера, концентрация катионов металла не равна в точности концентрации

анионов, кристаллы получают небольшой электрический заряд, который достаточен для стабилизации взвешенных частиц. Как правило, в растворах углекислого кальция оказывается недостаток карбонат-анионов CO_3^{2-} , часть которых вступает в химическую реакцию с водой по схеме



Вследствие этого образующие зародыши и кристаллы углекислого кальция оказываются заряженными положительно до потенциала порядка нескольких десятков милливольт.

Приняв, что для достижения практической стабильности системы «раствор — взвесь» необходимо задаться максимальным радиусом частиц твёрдой фазы $\mathfrak{X} = 1000 \text{ \AA}$, построим зависимости $\mathfrak{D} = f(\mathfrak{X})$ для водных растворов углекислого кальция с различной жёсткостью. По графикам полученных зависимостей (рис. 5.3) при значении $\mathfrak{X} = 1000 \text{ \AA}$ можно определить необходимую дозировку \mathfrak{D} ингибитора (НТФ кислоты), обеспечивающую стабильность системы.

Можно было бы ожидать, что увеличение концентрации ингибитора будет приводить к снижению размеров частиц твёрдой фазы и, как следствие, к повышению стабильности системы. Однако это справедливо лишь до определённого предела. При превышении некоторой пороговой концентрации ингибитора C' коллоидный раствор утрачивает стабильность. Частицы твёрдой фазы, окружённые оболочками из адсорбированного ингибитора (мицеллы), слипаются (коагулируют) с образованием агломератов, состоящих из мельчайших частиц твёрдой фазы, разделённых прослойками адсорбированных частиц ингибитора. Эти агломераты имеют аморфное строение, существенно отличающееся от строения кристаллической твёрдой фазы, и могут рассматриваться, как новая (аморфная) фаза, возникающая в системе.

Образование в системе аморфной фазы, состоящей из слипшихся мицелл, приводит к снижению концентрации растворённых солей, а следовательно, и к снижению пересыщения раствора. Кроме того, образование новой фазы приводит к перераспределению ингибитора между раствором, адсорбционными слоями на поверхности кристаллической фазы и аморфной фазой. Таким образом, рост кристаллической и аморфной фаз из

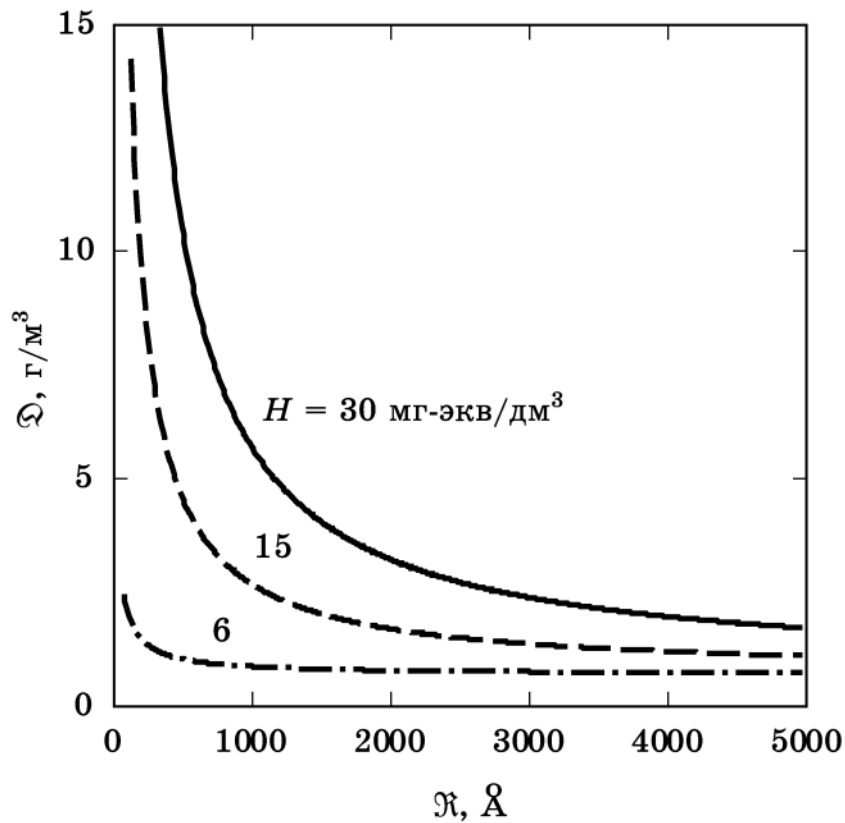


Рис. 5.3.

Зависимости между максимальным размером зерна твёрдой фазы X и дозировкой D ингибитора (НТФ кислоты) для растворов углекислого кальция с различной жёсткостью H при $T = 300\text{ K}$ [расчёт по формуле (5.15)].

пересыщенного раствора в присутствии фосфоновых ингибиторов осуществляется по механизму конкуренции между ростом кристаллической и аморфной фаз. Разработка теоретических представлений о конкурентном росте кристаллической и аморфной фаз представляет собой отдельную проблему, выходящую за рамки настоящей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведённые в параграфах 3 — 5 настоящей работы выкладки показывают, что предположение об адсорбции частиц ингибитора на фасетках растущего кристалла позволяет теоретически обосновать экспериментально наблюдаемую зависимость скорости роста низкоиндексных граней $w(C)$ от концентрации ингибитора C , которая даётся выражением

$$w(C) = \begin{cases} w(0)\exp(-K_i C), & \Theta < \Theta_c \\ 0, & \Theta \geq \Theta_c \end{cases},$$

где $w(0)$ — скорость роста грани в отсутствии ингибитора, K_i — константа эффективности ингибирования, Θ — степень заполнения поверхности грани ингибитором, Θ_c — критическая степень заполнения, при которой рост грани полностью останавливается.

При низких (порядка единиц) значениях относительного пересыщения раствора данная зависимость объясняется в рамках модели континуального протекания на потенциальном рельефе. Потенциальный рельеф на грани растущего кристалла формируется препятствиями (потенциальными барьерами) для движущихся ступеней роста. Этими препятствиями служат адсорбированные на фасетках частицы ингибитора. Частицы адсорбируются случайным образом, вследствие чего высота потенциальных барьеров есть случайная величина. Оценка её статистического распределения методами стохастической геометрии приводит к получению экспоненциальной зависимости скорости роста кристалла от концентрации ингибитора. Когда доля непроницаемой для движущихся ступеней роста части поверхности кристалла становится меньше 0,5, рост кристалла прекращается. Предложенная модель даёт теоретические выражения для K_i и Θ_c , в целом согласующиеся с известными экспериментальными данными.

При более значительных (порядка нескольких десятков) значениях относительного пересыщения изложенная выше теория становится неприменимой, так как радиус критического дву-

мерного зародыша на грани кристалла становится сопоставим с постоянными кристаллической решётки. В этом случае критическое значение степени заполнения может быть определено, исходя из модели протекания на двумерной решётке. в качестве двумерной решётки рассматривается грань, усеянная следами элементарных ячеек решёток Браве. Так как элементарная ячейка любой решётки Браве представляет собой параллелепипед, то рассматриваемая двумерная решётка с точностью до изоморфизма является квадратной. В предложенной модели ячейка двумерной решётки считается заблокированной, то есть непроницаемой для движущейся ступени роста, если на ней размещается (полностью или частично) адсорбированная частица ингибитора. В модели предполагается, что рост кристалла становится невозможным, когда доля заблокированных ячеек достигает 0,592 или более. Данная модель приводит к количественным выражениям для критической степени заполнения поверхности, которые согласуются с известными экспериментальными данными.

Когда значение относительного пересыщения достигает очень значительных величин (порядка нескольких сотен), торможение роста кристалла становится невозможным. В этих условиях размеры критического трёхмерного зародыша не превосходят размеров одной ячейки кристаллической решётки, то есть любой возникший зародыш кристалла оказывается критическим или сверхкритическим. Поэтому зародышеобразование интенсивно идёт по всему объёму, и введение ингибитора позволяет только ограничить предельный размер кристаллических зёрен осадка. Оценка предельного размера и удельной поверхности кристаллических зёрен с использованием статистического распределения размеров кристаллических зёрен, описываемого теорией Лифшица — Слёзова, приводит к выражению для дозировки ингибитора, которая обеспечивает наперёд заданный предельный размер кристаллических зёрен при известной исходной концентрации раствора. Полученная модель позволяет, учитывая адсорбцию ингибитора на поверхности кристаллических зёрен, объяснить отмеченные в литературе расхождения между значениями дозировки ингибитора, полученными экспериментально различными методами — оптическим и химико-аналитическим.

При дальнейшем повышении концентрации ингибитора, представляющего собой многозарядный электролит, агрегатив-

ная устойчивость получаемой дисперсной системы нарушается, очевидно, вследствие уменьшения эффективной толщины двойных электрических слоёв, окружающих частицы осадка. Из-за этого наряду с кристаллической твёрдой фазой образуется осадок аморфной фазы. Суммарное количество осадка оказывается немонотонной функцией концентрации ингибитора. Этот эффект ранее наблюдался экспериментально, однако удовлетворительного теоретического объяснения ему не было предложено. Исследование поведения пересыщенных растворов в этой области требует учёта конкурентного роста кристаллической и аморфной фаз.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — константа в уравнении изотермы адсорбции Ленгмюра.
- a, b, c — параметры кристаллической решётки, Å.
- α — поверхностная энергия кристалла, Дж/м².
- \mathfrak{b}_{hkl} — коэффициент скорости роста грани (hkl) , м/с.
- C — концентрация ингибитора, частиц в 1 м³ раствора.
- C_C — критическая концентрация ингибитора, частиц в 1 м³ раствора.
- C_R — остаточная концентрация ингибитора, частиц в 1 м³ раствора.
- C' — пороговая концентрация ингибитора, вызывающая коагуляцию коллоидного раствора с образованием аморфной фазы.
- c — концентрация растворённого вещества, структурных единиц в 1 м³ раствора.
- c_0 — равновесная концентрация растворённого вещества, структурных единиц в 1 м³ раствора.
- c_R — остаточная концентрация растворённого вещества, структурных единиц в 1 м³ раствора.
- \mathfrak{D} — дозировка ингибитора, кг/м³.
- F — свободная энергия, Дж.
- F_1 — свободная энергия структурной единицы вещества в кристалле.
- F_0 — свободная энергия структурной единицы вещества в растворе.
- F_S — вклад поверхностной энергии в свободную энергию, Дж.
- F_V — вклад объёмной энергии в свободную энергию, Дж.
- f — площадь адсорбированной частицы ингибитора, Å².
- H — жёсткость раствора, мг-экв/дм³.
- H_1 — энергия кристаллической решётки, Дж.
- H_0 — энергия гидратации структурной единицы растворённого вещества, Дж.
- h — высота ступени роста, Å.

- \bar{h} — среднее арифметическое параметров кристаллической решётки a, b и c , Å.
- h, k, l — кристаллографические индексы.
- i — число фрагментов, на которые распадается (диссоциирует) структурная единица кристаллического вещества при растворении.
- k — константа Больцмана, Дж/К.
- K_A — константа адсорбции, м.
- K_i — константа эффективности ингибирования, м³.
- \mathcal{L} — множество прямых, проходящих через начало координат.
- l_L — длина локализации, Å.
- \downarrow — прямая, проходящая через начало координат.
- $m_1(\text{pr}_1 \Omega)$ — одномерная мера проекции частицы ингибитора на прямую.
- M_0 — масса частицы ингибитора, кг.
- m_0 — масса структурной единицы кристаллического вещества, кг.
- m_S — масса твёрдой фазы в единице объёма раствора, кг.
- N, N' — нормировочные коэффициенты.
- N_N — число зародышей твёрдой фазы в единице объёма раствора.
- n — число частиц растворителя на 1 структурную единицу растворённого вещества.
- \mathfrak{n} — число структурных единиц вещества в ячейке кристаллической решётки.
- P — периметр частицы ингибитора, Å.
- P_N — плотность вероятности распределения числа частиц твёрдой фазы по радиусам.
- P_S — плотность вероятности распределения удельной поверхности частиц твёрдой фазы по радиусам.
- p — плотность вероятности распределения ступеней по радиусам кривизны.
- p_z — вероятность того, что адсорбированная частица ингибитора блокирует z ячеек кристаллической решётки.

- q — параметр распределения ступеней по радиусам кривизны, Å^{-1} .
 \mathfrak{R} — максимальный радиус зерна твёрдой фазы, Å .
 r — радиус кривизны ступени роста, Å .
 r_C — критический радиус кривизны ступени роста, Å .
 r_N — радиус зародыша твёрдой фазы, Å .
 S_1 — энтропия структурной единицы вещества в кристалле, Дж/К.
 S_0 — энтропия структурной единицы вещества в растворе, Дж/К.
 S_S — суммарная поверхность твёрдой фазы в единице объёма раствора, м^2 .
 \bar{s} — удельная поверхность твёрдой фазы, м^{-1} .
 $\bar{\bar{s}}$ — средняя удельная поверхность твёрдой фазы, м^{-1} .
 s_{\square} — площадь следа ячейки кристаллической решётки, Å^2 .
 s_z — площадь части следа кристаллической решётки, при адсорбции на которой частица ингибитора блокирует ровно z ячеек кристаллической решётки, Å^2 .
 T — температура, К.
 U — равномерное распределение на \mathfrak{L} .
 u — приведённый радиус зерна твёрдой фазы.
 \mathfrak{V} — объём ячейки кристаллической решётки, Å^3 .
 V_N — объём зародыша твёрдой фазы, м^3 .
 V_S — суммарный объём твёрдой фазы в единице объёма раствора, м^3 .
 v — объём структурной единицы вещества, Å^3 .
 W — статистическая сумма структурной единицы вещества в растворе.
 W_1 — функционал Минковского первого порядка.
 w_{hkl} — линейная скорость роста грани (hkl) , м/с.
 x — относительная доля проницаемой части поверхности.
 x_C — критическое значение относительной доли проницаемой части поверхности.
 y — относительная доля непроницаемой части поверхности.

- y_c — критическое значение относительной доли непроницаемой части поверхности.
 \bar{z} — среднее число ячеек кристаллической решётки, блокируемых одной адсорбированной частицей ингибитора.
 z — число ячеек кристаллической решётки, блокируемых одной адсорбированной частицей ингибитора.
 α, β, γ — параметры кристаллической решётки.
 Θ — степень заполнения поверхности.
 Θ_c — критическая степень заполнения поверхности.
 Θ_A — критическая степень заполнения поверхности, рассчитанная по атомистической теории.
 Λ — параметр распределения расстояний между частицами ингибитора, м^{-1} .
 λ — поверхностная концентрация ингибитора, частиц на 1 м^2 .
 λ_R — поверхностная концентрация ингибитора в равновесии с остаточной концентрацией C_R , частиц на 1 м^2 .
 $\bar{\lambda}$ — относительная доля кинков, занятых адсорбированными частицами примеси.
 μ — химический потенциал вещества.
 ν — критический индекс длины локализации.
 ξ — коэффициент, учитывающий структуру и взаимные адсорбционные свойства кристалла и ингибитора, а также влияние температуры.
 ρ — радиус частицы ингибитора, Å .
 ρ_S — плотность твёрдой фазы, кг/м^3 .
 σ — относительное пересыщение.
 σ_c — критическое относительное пересыщение.
 σ_A — критическое относительное пересыщение, рассчитанное по атомистической теории.
 σ'_A — предельно возможное относительное пересыщение, рассчитанное по атомистической теории.
 τ — период индукции (период латентного роста кристалла), с.

- φ_0 — энергия взаимодействия частицы ингибитора с окружением в растворе, Дж.
- φ_1 — энергия взаимодействия частицы ингибитора с окружением на поверхности кристалла, Дж.
- χ — коэффициент пропорциональности.
- Ω — частица ингибитора.
- ω_i — i -мерная мера i -мерного шара единичного радиуса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакли Г. Рост кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1954.
2. Маргулова Т. Х. и др. Очистка и защита поверхностей теплоэнергетического и технологического оборудования с помощью комплексонов // Ж. ВХО, 1985, № 3, с. 95 — 100.
3. Маргулова Т. Х. Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат, 1986. 280 с.
4. Чаусов Ф. Ф. и др. Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. Изд. 2-е, исправленное и дополненное. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003. 280 с.
5. Чаусов Ф. Ф. и др. Комплексонные технологии в коммунальной теплоэнергетике // «Экология и промышленность России», 2001, № 10, с.16 — 19.
6. Чаусов Ф. Ф. и др. Применение комплексонов при обработке воды для паровых котлов // «Экология и промышленность России», 2003, № 6, с.17 — 22.
7. Балабан-Ирменин Ю. В., Липовских В. М., Рубашов А. М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. М.: Энергоатомиздат, 1999. 248 с.
8. Demadis, K. D., Katarachia, S. D. Metal-phosphonate chemistry: synthesis, crystal structure of calcium-amino-tris(methylene-phosphonate) and inhibition of CaCO_3 crystal growth // “Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements”, 2004, № 3, p. 627 — 648.
9. Дятлова Н. М., Тёмкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
10. Дриккер Б. Н. и др. Исследования в области физико-химических свойств органофосфонатов и их применение в промышленности // Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ГосНИИ «ИРЕА», 2003, с. 6 — 10.
11. Tomson, M. B., e. a. Mechanism of mineral scale inhibition // SPE Scale symposium, Aberdeen, 2002.
12. Kan, A.T., e. a. A new approach to inhibitor squeeze design // SPE International symposium on oilfield chemistry, Houston, 2003.

13. Рудакова Г. Я., Ларченко В. Е., Цирульникова Н. В. Теория и практика применения комплексонов в энергетике // Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ГосНИИ «ИРЕА», 2003, с. 11 — 19.
14. Bliznakov, G. Sur le mécanisme de l'action des additifs adsorbants dans la croissance cristalline // Adsorption et croissance cristalline. Paris, Ed. de Centre Nat. de la Recherche Sci., 1965, p. 291 — 300.
15. Чернов А. А. и др. Современная кристаллография, Т.3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.
16. Cabrera, N., Vermilyea, D.A. The growth of crystals from solution // Growth and reflection of crystals. N.-Y. — London: “John Wiley & Sons” — “Chapman & Hall”, 1958, p. 393 — 408.
17. Kubota, N. Effect of impurities on the growth kinetics of crystals // Crystal Research and Technology, 2001, № 8/10, p.749 — 769.
18. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
19. Risthaus, P., e. a. Inhibition of Barite and Celestite Growth with Different Phosphonates: A Comparative AFM Study // Journal of Conference Abstracts, 1999, Vol. 4, № 1.
20. Reyhani, M.M., e. a. In situ characterization of calcite growth and inhibition using atomic force microscopy // Int. J. of Modern Physics B, 2002, № 01n0, p. 25 — 33.
21. Кащавцев В. Е., Гаттенбергер Ю. П., Люшин С. Ф. Предупреждение солеобразования при добыче нефти. М.: Недра, 1985. 215 с.
22. Чернов А. А. Кристаллизация // Физическая энциклопедия. Под ред. А. М. Прохорова и др. Т. 2. М.: «Советская энциклопедия», 1990. С. 496 — 502.
23. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография, Т.2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 360 с.
24. Амбарцумян Р. В., Мекке Й., Штойян Д. Введение в стохастическую геометрию. М.: Наука, 1989. 400 с.
25. Матерон Ж. Случайные множества и интегральная геометрия. М.: Мир, 1978. 320 с.

26. Stauffer, D., Aharony, A. Introduction to Percolation Theory. 2nd edition. London: Taylor & Francis, 1992.
27. Rubinovich, L. and Polak, M. On the relationship between the entropy and enthalpy of interfacial segregation // Eur. Phys. J. B, 2001, Vol. 22, p. 267-269.
28. Troost, S. Crystal growth of sodium triphosphate hexahydrate from aqueous solution // J. Crystal Growth, 1972, № 13/14, p. 449 — 453.
29. Рашкович Л. Н. Как растут кристаллы в растворе // Соросовский образовательный журнал, 1996, № 3, с. 95 — 103.
30. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
31. Маргулова Т. Х., Мартынова О. И. Водные режимы тепловых и атомных электростанций. М.: Высшая школа, 1987. 320 с.
32. Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П. Теория симметрии кристаллов. — М.: ГЕОС, 2000, 410 с.
33. Lagerge, S., e.a. Adsorption of benzoic acid from organic solvents on calcite and dolomite: Influence of water // “Colloids and Surfaces” A, 1993, Vol. 80, p. 261 — 272.
34. Miyaka, M., e. a. Crystal structures and surface force constants of barite, celestite, and anglesite // “American Mineralogist”, 1978, № 5 — 6, p. 506 — 510.
35. Орлов М. А. и др. Стабилизационная обработка воды системы оборотного водоснабжения сернокислотного производства // «Химическая промышленность», 1990, № 2, с. 52 — 54.
36. Потапов С. А. Комплексонный водно-химический режим систем теплоснабжения. Проблемы и решения // Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ГосНИИ «ИРЕА», 2003, с. 20 — 28.
37. Nielsen, A.E. Electrolyte crystal growth mechanisms // J. Crystal Growth, 1984, Vol. 67, p. 289 — 310.
38. Hartman, P., Strom, C.S. Structural morphology of crystals with the barite ($BaSO_4$) structure: A revision and extension // J. Crystal Growth, 1989, Vol. 97, p. 502 — 512.
39. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
40. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.

41. Москвин В. Д., Люшин С. Ф., Дытюк Л. Т, Дрикер Б. Н. Использование комплексонов в нефтедобывающей промышленности // Ж. ВХО, 1984, № 3, с. 88 — 91.
42. Дрикер Б. Н., Беляева Н. А., Цирульникова Н. В., Дятлова Н. М. Влияние несимметричных аминофосфонатов на кристаллизацию сульфата кальция // ЖПХ, 1989, Т. 62, № 1, с. 93 — 96.
43. El-Shall, H., Rashad, M.M., Abdel-Aal, E.A. Effect of phosphonate additive on crystallization of gypsum in phosphoric and sulfuric acid medium // Crystal Research and Technology, 2002, № 12, p. 1264 — 1273.
44. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
45. Cognetti, A., Parsons, J., Geraghty, M., Vanderpool, D. Operation of cooling towers at high cycles of concentration: Corrosion and scale control // CORROSION/1996 (Conference Paper 96575), NACE International, Houston, 1996, p. 96-575.
46. Cavano, R.R. Phosphonates as calcium carbonate control agents // “Analyst”, Spring, 2002.

Научное издание

Фёдор Фёдорович Чаусов

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ
ИНГИБИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ОРГАНОФОСФОНАТАМИ**

Рекомендовано к изданию учёным советом
Физико-технического института
Уральского отделения Российской Академии наук

Ответственный редактор С. С. Савинский

Отпечатано с авторского оригинал-макета
Подписано в печать 10.11.2004. Сдано в производство 10.11.2004.
Формат 60×84¹/₁₆. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 3,0. Усл. печ. л. 4,4.
Гарнитура Обыкновенная новая. Тираж 200 экз. Заказ № 1715.
Типография Удмуртского государственного университета
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп.4