

УДК 541.49+543.42.062+546.41

Т. Н. Кропачева, А. В. Шадрин, Е. В. Батуева,
В. И. КорневСРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ
КАК ИНГИБИТОРОВ ОСАЖДЕНИЯ КАЛЬЦИТА

Ключевые слова: ингибиторы солеотложений, фосфоновые комплексоны, ОЭДФ, ГЭИДФ, НТФ, кальцит.

Широкое практическое использование фосфоновых комплексонов в качестве ингибиторов различных солеотложений (CaCO_3 , MgCO_3 , BaSO_4 , CaSO_4) нуждается в теоретическом обоснования механизма их действия. В случае адсорбции фосфонатов на поверхности растущих кристаллов соли за счет образования комплексов с ионами металлов кристаллической решетки, ингибирующая эффективность фосфонатов должна коррелировать с устойчивостью соответствующих металл-фосфатных комплексов в водных растворах. В настоящей работе исследовано влияние ди- и трифосфоновых комплексонов (гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), гидроксиэтилениминоди(метиленфосфоновая) кислота (ГЭИДФ), нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота (НТФ)) на образование основного компонента многих солеотложений – кальцита, который получался в результате реакции: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$. Исследования проведены при температуре 40°C в широком диапазоне значений карбонатного индекса воды (40-400 (ммоль/дм³)²). Установлено, что для всех фосфонатов ингибирующий эффект достигается при суб-стехиометрических концентрациях. По эффективности действия комплексоны располагаются в ряд: НТФ>ОЭДФ>ГЭИДФ. Для определения состава и устойчивости фосфонатов Ca(II) водных растворах был использован pH-потенциометрический метод. Установлено, что при значениях pH осаждения CaCO_3 (pH=8,1-8,7) в растворах доминируют нормальные комплексоны (CaL^{2-n}), устойчивость которых составляет: lgβ=6,50 (ОЭДФ), lgβ=7,91 (НТФ), lgβ=4,87 (ГЭИДФ). Рассчитанные диаграммы распределения Ca(II) в системах Ca(II)-фосфоновый комплексон- CO_3^{2-} позволяют предположить, что ингибирующая способность фосфоновых комплексонов может быть напрямую связана со степенью закомплексованности Ca(II).

Т. N. Kropacheva, A. V. Shadrin, E. V. Balueva,
V. I. KornevCOMPARATIVE STUDYING PHOSPHONIC COMPLEXONS
AS CALCITE PRECIPITATION INHIBITORS

Keywords: scaling inhibitors, phosphonic complexons, HEDPA, HEIDP, NTP, calcite.

The wide practical application of phosphonic complexons as the inhibitors of various scales, such as CaCO_3 , MgCO_3 , BaSO_4 , or CaSO_4 requires a theoretical explanation of their action mechanism. In case of phosphonate adsorption, the inhibitory efficiency of phosphonates must correlate with the stability of the relevant metal-phosphate complexes in aqueous solutions on the surface of growing crystals due to complex formation with metal cations of crystal lattice. This present paper studies the influence of di- and triphosphonic complexons, such as hydroxyethylenedene-bisphosphonic acid (HEDPA), hydroxyethaniminodi(methylenephosphonic) acid (HEIDP), and nityltri(methylenephosphonic) acid (NTP) upon forming the main component of many scales, i.e., calcite obtained via the reaction: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$. Investigation was performed at 40°C and wide range of water carbonate index (40-400 (mmol/dm³)²). It is found that, for all phosphonates, the inhibitory effect is observed at sub-stoichiometric concentrations. The efficiency of complexons is ranged as follows: NTP>HEDPA>HEIDP. To identify the composition and stability of Ca(II) phosphonates in aqueous solutions, the pH-potentiometric method was used. At pH-range of CaCO_3 precipitation (pH=8,1-8,7) in the solution, normal complexes (CaL^{2-n}) dominate, which stability are: lgβ=6,50 (HEDP), lgβ=7,91 (NTP), lgβ=4,87 (HEIDP). Calculated Ca(II) distribution diagrams in Ca(II)-phosphonic acid- CO_3^{2-} system allow to suggest that inhibition ability of phosphonic complexons is directly related to the degree of Ca(II) complexation.

Введение

Для предотвращения нежелательного образования малорастворимых солей Ca(II), Mg(II), Ba(II), Sr(II) в системах водоснабжения применяется целый комплекс мер, включая использование ингибиторов солеотложений (ИСО). К числу наиболее распространенных ИСО относятся органофосфонаты (фосфоновые кислоты, их соли) и композиции на их основе. Характерной особенностью и основным преимуществом фосфонатов является то, что для предотвращения осадкообразования необходимы чрезвычайно низкие дозы ингибитора – в 100-1000 раз меньше, чем стехиометрические количества по отношению к осадкообразующему иону металла

(пороговый или субстехиометрический эффект) [1, 2]. Большое количество уже проведенных исследований, связанных с применением фосфонатов в качестве ИСО, несомненно нуждаются в теоретическом обосновании. Считается, что эффективное ингибирующее действие фосфонатов связано с высокой способностью фосфонатов адсорбироваться на поверхности микроразрадышей растущих кристаллов и препятствовать процессу их дальнейшего роста [1-4]. Адсорбционный механизм ингибирующего действия различных фосфонатов на образование основного компонента многих солеотложений – карбоната кальция CaCO_3 , заключается в связывании атомов кислорода одной

или нескольких фосфоновых групп комплексона с ионами Ca(II) на поверхности растущей фазы, подобно тому как это имеет место при образовании фосфонатов Ca(II) в растворе. Можно допустить, что существует определенная корреляция между процессами комплексообразования на поверхности и в объеме раствора, понимание которой позволит предвидеть поверхностно-активные свойства органических фосфонатов и дать обоснованные рекомендации по оптимальному выбору фосфонатов в качестве ИСО. В связи с этим, целью настоящей работы являлось установление взаимосвязи между ингибирующим действием некоторых фосфоновых комплексонов (ОЭДФ, НТФ, ГЭИДФ) на процесс кристаллизации CaCO₃ и координационными равновесиями в системе Ca(II)–фосфоновый комплексон в растворе. Если исследования ОЭДФ и НТФ в качестве ИСО достаточно многочисленны, то сведения относительно ГЭИДФ, отсутствуют. В задачи работы входило: 1) сравнительное изучение эффективности ингибирующего действия фосфоновых комплексонов на осаждение карбоната кальция в широком диапазоне значений кальциевой жесткости и щелочности воды; 2) потенциометрическое исследование комплексообразования в системах Ca(II)–фосфоновый комплексон в водных растворах и сопоставление полученных по ингибированию результатов с состоянием Ca(II) в растворах в условиях осадкообразования.

Экспериментальная часть

Исходные водные растворы фосфоновых комплексонов (ФК) готовили из продажных препаратов серии Cublen® (Zschimmer and Schwarz): гидроксиэтилендифосфоновая кислота ОЭДФ (препарат К 60), нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота НТФ (препарат АР 1), N-гидроксиэтилимино-N,N-(метиленфосфоновая) кислота ГЭИДФ (препарат R 60) марки х.ч. Раствор соли Ca(II) готовили растворением навески препарата CaCl₂·6H₂O марки х.ч. в дистиллированной воде с последующей стандартизацией путем комплексометрического титрования раствором ЭДТА.

Рентгенофазовый анализ CaCO₃ был проведен на дифрактометре ДРОН-6 (Co-K_α излучение (λ=0,179026 нм), интервал брэгговских углов 20-110° с шагом 0,02°, время набора импульсов в точке 5 с. ИК-Фурье спектры CaCO₃ регистрировали на ИК-спектрометре ФС-2201 в таблетке KBr.

Для изучения осаждения CaCO₃ была использована методика, основанная на комплексометрическом определении остаточной концентрации ионов Ca(II) в растворе после отделения осадка, образующегося в результате взаимодействия водных растворов хлорида кальция CaCl₂ и гидрокарбоната натрия NaHCO₃. Скорость осаждения CaCO₃ при комнатной температуре очень мала, поэтому для исследований нами была использована более высокая температура (40°C) и фиксированное время осаждения (30 мин).

Для проведения потенциометрического (рН-метрическое) исследования комплексообразования в

системах Ca(II)–ФК, раствор объемом 50 см³, содержащий постоянные концентрации компонентов и фоновый электролит (0,1 моль/дм³ NaCl), оттитровывали стандартным раствором NaOH (0,1 моль/дм³), добавляя титрант порциями по 0,2 см³ при непрерывном перемешивании и постоянной температуре 25°C. Кислотность растворов (рН) измеряли на иономере Мультистест-ИПЛ-112 с использованием рабочего электрода ЭСП-10601/7 и электрода сравнения ЭСП-10101-3,5М (погрешность измерения рН составила ±0,01). Математическая обработка кривых потенциометрического титрования была проведена с помощью компьютерных программ Nurequad 2008 и Hyss.

Результаты и их обсуждение

Осадок карбоната кальция был получен в ходе реакции $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$, в результате которой главным образом образуются отложения CaCO₃ как в природных системах, так и в техногенных условиях. Образующийся кристаллический осадок является кальцитом, что подтверждается дифрактограммой полученного порошка (рис. 1), которая хорошо совпадает с данными для кальцита, представленными в кристаллографических базах данных. В ИК-спектре полученного образца CaCO₃ присутствуют характерные для кальцита полосы при 1421, 875 и 711 см⁻¹ (рис. 2).

На скорость осаждения кальцита оказывает влияние концентрация обоих осадкообразующих ионов, что принято характеризовать через карбонатный индекс воды (I_к): I_к=Ж_{Ca}·Щ_{МО}, где Ж_{Ca} – кальциевая жесткость (молярная концентрация эквивалента Ca²⁺); Щ_{МО} – щелочность по метиловому оранжевому или временная (карбонатная) жесткость (молярная концентрация эквивалента HCO₃⁻). В реальных системах значения I_к могут варьироваться в очень широких пределах, зависящих от типа воды. Выбранный нами для изучения модельных систем значения находятся в диапазоне I_к=40-400 (ммоль/дм³)², что может моделировать многие техногенные водные системы.

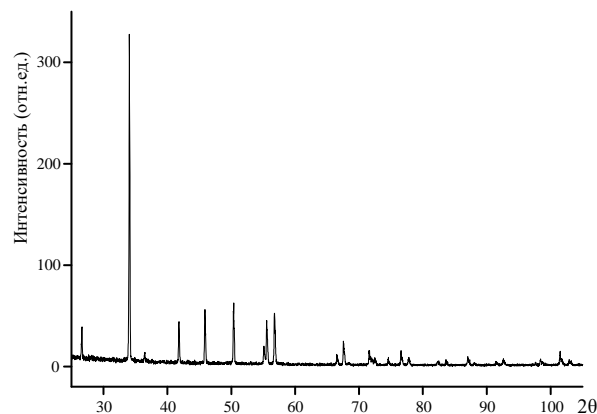


Рис. 1 – Порошковая рентгенограмма CaCO₃

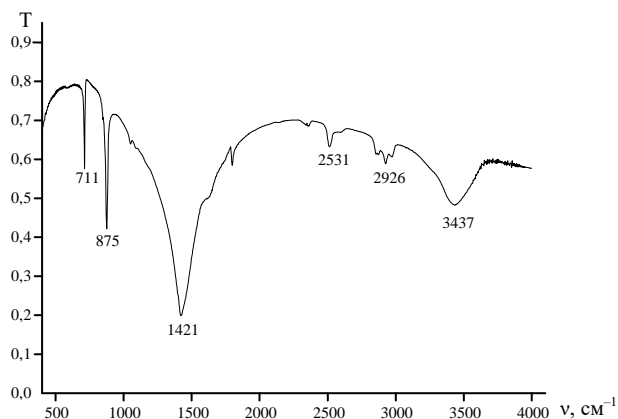


Рис. 2 – ИК-спектр поглощения CaCO_3

С увеличением содержания всех органофосфонатов в растворе степень осаждения кальцита понижается (при фиксированных значениях карбонатного индекса воды, температуры и времени осаждения). Причем, минимальная концентрация ФК ($C_{\text{мин}}$), необходимая для предотвращения осаждения кальцита, зависит как от природы комплексна, так и от карбонатного индекса воды (рис. 3).

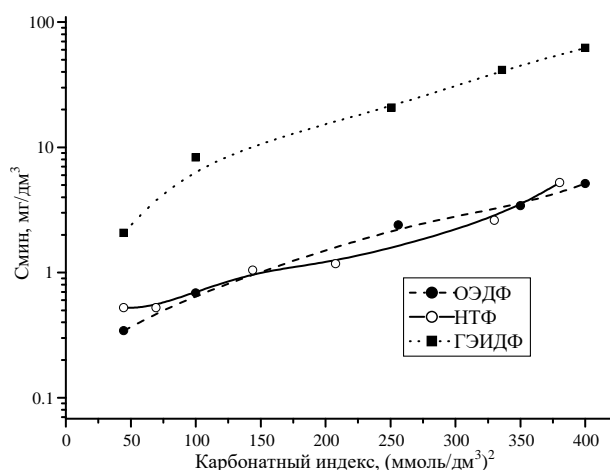


Рис. 3 – Зависимость минимальной концентрации фосфоновых комплексов, необходимой для полного ингибирования осаждения CaCO_3 , от карбонатного индекса воды, температура осаждения 40°C , время осаждения 30 мин

Полное подавление осадкообразования в присутствии ОЭДФ и НТФ при $I_k=50-100$ (ммоль/дм^3)² наблюдается уже при концентрации комплексов $0,5-1,0$ мг/дм^3 . При этом молярное соотношение ОЭДФ(НТФ): Ca(II) , составляет $1:1000-1:2000$, т.е. ингибирование осадкообразования происходит при субстехиометрических концентрациях этих комплексов, что неоднократно отмечалось в литературе [1-4]. В этих же условиях для ингибирования осаждения кальцита введением ГЭИДФ необходимая концентрация комплексона должна быть $2-8$ мг/дм^3 , (соотношение ГЭИДФ: Ca(II))= $1:200-1:400$). При увеличении карбонатного индекса до $I_k=200-400$ (ммоль/дм^3)² осадкообразование ингибируется при более высоком содержании ОЭДФ/НТФ и ГЭИДФ в растворе ($2-4$ и $20-60$ мг/дм^3 , соответственно). Таким образом, для

всего изучаемого диапазона I_k ингибирующая способность ОЭДФ и НТФ примерно одинакова и намного выше, чем у ГЭИДФ. В целом, минимальная концентрация, необходимая для полного предотвращения осадкообразования для ГЭИДФ выше, чем ОЭДФ и НТФ приблизительно в 10 раз.

Ранее были получены противоречивые данные по ингибирующему эффекту различных ФК по отношению к осаждению кальцита. На основании экспериментальных данных и расчетов было показано, что защитный эффект ФК растет с увеличением числа фосфоновых групп [1, 5, 6]. Так, были получены следующие ряды «активности» ФК: ДТДФ>ГМДФ>ЭДФ>НТФ>АМФ [6], ДТДФ>ЭДФ>ГМДФ [5]. В то же время, сообщалось и о другом ранжирование ФК, напрямую не зависящем от числа фосфоновых групп: ОЭДФ~ФБТК>НТФ [11], где АМФ – аминотриэтилфосфоновая кислота; ФБТК – фосфобутантрикарбоновая кислота; ОЭДФ – гидроксидэтилендиэтилфосфоновая кислота; НТФ – нитрилтри(метилфосфоновая) кислота; ЭДФ – этилендиамин(тетраметилфосфоновая) кислота; ГМДФ – гексаметилендиаминтетра(метилфосфоновая) кислота; ДТДФ – диэтилтриаминпента(метилфосфоновая) кислота.

Таблица 1 – Состав и константы устойчивости ($\lg\beta$) комплексов Ca(II) с фосфоновыми комплексонами в водных растворах ($I=0,1; 25^\circ\text{C}$)

Состав комплекса	ОЭДФ		ГЭИДФ	НТФ	
	Наст. раб.	Лит. дан. [8]	Наст. раб.	Наст. раб.	Лит. дан. [8]
CaL^{2-n}	6,50 $\pm 0,07$	6,2; 6,5	4,87 $\pm 0,13$	7,91 $\pm 0,19$	7,6; 7,9
CaHL^{3-n}	13,23 $\pm 0,11$	13,9; 14,4; 15,2	12,32 $\pm 0,15$	16,47 $\pm 0,14$	16,5; 16,7
$\text{CaH}_2\text{L}^{4-n}$	19,91 $\pm 0,09$	20,5	---	22,83 $\pm 0,14$	22,8
$\text{CaH}_3\text{L}^{5-n}$	---	---	---	28,13 $\pm 0,27$	27,9; 27,7
$\text{CaH}_4\text{L}^{6-n}$	---	---	---	---	32,0
CaOHL^{1-n}	-3,49 $\pm 0,05$	---	-5,10 $\pm 0,13$	---	---

Можно предположить, что ингибирующая способность фосфоновых кислот связана с их способностью к связыванию с ионами Ca(II) , участвующих в формировании зародышей кристаллов, что, в свою очередь, зависит от способности к образованию комплексов между фосфонатами и ионами Ca^{2+} в растворе. В литературе имеются сведения по изучению комплексообразования в системах Ca(II) -ОЭДФ и Ca(II) -НТФ в водных растворах, представленные в базе данных ИЮПАК [8], в то время как данные

для системы Ca(II)–ГЭИДФ нами не обнаружены (табл. 1). Поскольку исследования были проведены в неодинаковых условиях и разными авторами, то для корректного сопоставления всех трех комплексонов нами было проведено самостоятельное потенциметрическое определение констант протонирования изучаемых ФК и констант устойчивости их комплексов с ионами Ca(II).

На рис. 4 и 5 представлены полученные кривые рН-метрического титрования ФК ($C=2$ ммоль/дм³) и в присутствии эквивалентной концентрации ионов Ca(II) (в этих условиях ни в одной из систем не наблюдается образования малорастворимых комплексонов).

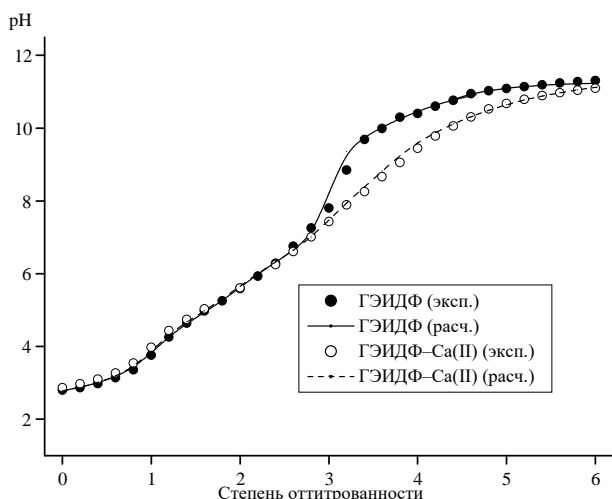


Рис. 4 – Кривые рН-метрического титрования системы Ca(II)–ГЭИДФ. $C_{ГЭИДФ} = C_{Ca(II)} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $I=0,1$ моль/дм³ (NaCl)

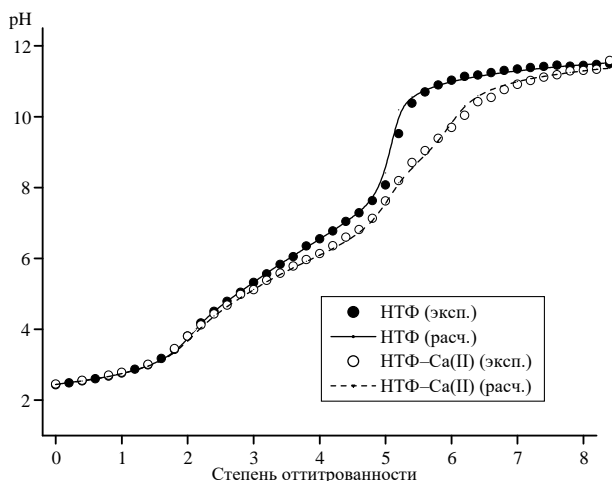


Рис. 5 – Кривые рН-метрического титрования системы Ca(II)–НТФ. $C_{НТФ} = C_{Ca(II)} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $I=0,1$ моль/дм³ (NaCl)

Результаты расчетов (табл.) показывают, что полученные данные для систем Ca(II)–ОЭДФ и Ca(II)–НТФ удовлетворительно согласуются с литературными данными. Установлено, что устойчивость средних (CaL^{2-n}) и монопротонированных ($CaHL^{3-n}$) комплексов увеличивается в ряду ГЭИДФ<ОЭДФ<НТФ. Наибольшая прочность средних комплексов Ca(II) с

НТФ связана с возможностью замыкания трех пятичленных металлоциклов, а замена одной метиленфосфоновой группы на не участвующую в координации гидроксипропановую группу в молекуле ГЭИДФ приводит к значительно понижению устойчивости комплексонов. Несмотря на то, что ОЭДФ, как и ГЭИДФ является дифосфоновой кислотой, однако, значительное различие в структуре их скелета и возможность образования прочного шестичленного металлоцикла в случае ОЭДФ делает комплексоны ОЭДФ значительно более устойчивыми.

На основании полученных данных, а также литературных данных по константам устойчивости $CaCO_3$ ($\lg\beta=3,22$) и $CaHCO_3^+$ ($\lg\beta=11,43$), были построены диаграммы распределения Ca(II) в системах Ca(II)–ФК– CO_3^{2-} при pH=7-9. Анализ полученных кривых показывает, что для условий, при которых происходит осаждение кальцита (pH=8,1-8,7), при мольном соотношении Ca(II):ФК: $CO_3^{2-}=1:1:1$ доля Ca(II), связанного с карбонат-ионами, крайне незначительна (<1%). В растворе преобладают комплексоны и свободные ионы Ca^{2+} . Доля закомплексованных форм Ca(II) при pH=8,1-8,7 уменьшается в ряду ОЭДФ (70-80%) > НТФ (40-50%) > ГЭИДФ (5-20%).

Таким образом, наблюдаемое нами повышение ингибирующей эффективности в отношении образования осадка кальцита в исследуемом ряду комплексонов (НТФ/ОЭДФ>>ГЭИДФ) может быть связано со значительным увеличением содержания закомплексованных катионов Ca^{2+} в растворах ОЭДФ/НТФ по сравнению с ГЭИДФ. Однако, установленное снижение эффективности ингибирования при переходе от ОЭДФ/НТФ к ГЭИДФ, основанное на оценке $C_{мин}$ (рис. 3), несколько больше, чем различия в степени закомплексованности Ca(II) в присутствии этих комплексонов. Ожидаемая на основании состояния Ca(II) в растворах более высокая эффективность ОЭДФ по сравнению с НТФ также фактически не наблюдается. Таким образом, комплексообразование в растворе является необходимым, но не единственным условием ингибирующего эффекта ФК на осадкообразование $CaCO_3$. По-видимому, значительную роль играют и структурные соответствия молекулы фосфоната и параметров кристаллической решетки кальцита. Тем не менее, прогноз, основанный на содержании в растворе комплексонов Ca(II), позволяет дать правильную оценку активности фосфоновых комплексонов как ингибиторов осаждения $CaCO_3$.

Литература

1. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов, *Комплексоны и комплексоны металлов*. Химия, Москва, 1988. 544 с.
2. Г.Я. Рудакова, В.Е. Ларченко, Н.В. Цирульникова, *Конференция Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования* (Москва, Россия, Июнь, 2003, ИРЕА). Сборник докладов и тезисов. Москва, 2003. С. 11-19.

3. Ю.В. Балабан-Ирменин, Г.Я. Рудакова, В.Е. Ларченко, *Энергосбережение и водоподготовка*, 3, 5 (2005).
4. Ф.Ф. Чаусов, И.С. Казанцева, *Экология и промышленность России*, 10, 7 (2007).
5. M. Xia, C. Chen, *Int. J. Environ. Sci. and Develop.*, 6, 4, 300 (2015).
6. W. Leu, C.-Yu. Chen, N. Bay, *Int. Conference on Material Science and Application (ICMSA)*, 511 (2015).
7. G. Zhang, J. Ge, M. Sun, *Sci. in China Ser B: Chem.*, 50, 1, 114 (2007).
8. Stability Constants Database and Mini-SCDatabase, IUPAC and Academic Software. Version 5.83.

© **Т. Н. Кропачева** – кандидат химических наук, доцент, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», e-mail: krop@uni.udm.ru; **А. В. Шадрин** – магистрант, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», e-mail: shadrin3alexey@ya.ru; **Е. В. Батуева** – заведующая лабораторией экспериментальной и прикладной химии, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», e-mail: steelrat1999@mail.ru; **В. И. Корнев** – доктор химических наук, профессор, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», e-mail: nah@uni.udm.ru.

© **T. N. Kropacheva** – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Departments of fundamental and applied chemistry, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education «Udmurt State University», e-mail: krop@uni.udm.ru; **A. V. Shadrin** – Postgraduate Student, Departments of fundamental and applied chemistry, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education «Udmurt State University», e-mail: shadrin3alexey@ya.ru; **E.V. Batueva** – Head of the Laboratory of Experimental and Theoretical Chemistry, Departments of fundamental and applied chemistry, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education «Udmurt State University», e-mail: steelrat1999@mail.ru; **V.I. Kornev** – Doctor of chemistry, Professor, Departments of fundamental and applied chemistry, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education «Udmurt State University», e-mail: nah@uni.udm.ru.