

从防垢剂对碳酸钙晶形分布影响的角度研究防垢机理

张贵才^① 葛际江^{①*} 孙铭勤^① 潘斌林^① 马 涛^① 宋昭铮^②

(^① 中国石油大学石油工程学院, 东营 257061; ^② 中国石油大学化工学院, 北京 102200)

摘要 为研究防垢剂的作用机理, 收集了不同防垢剂加入前后出现的碳酸钙垢. SEM 分析表明, 加入防垢剂前, 碳酸钙垢的 SEM 表现为方解石的六方柱和菱面体; 加入防垢剂后, 碳酸钙垢的形态发生变化, 且防垢剂的效果越好, 垢的形态改变程度越大. 进一步通过 FT-IR, XRD 对碳酸钙垢进行了定性、定量分析, 发现加入防垢剂后, 垢中除方解石外, 出现了六方方解石和文石, 且防垢率越大, 垢中六方方解石的含量越高. 上述结果说明, 加入防垢剂后垢形态改变的本质原因是垢中碳酸钙晶型分布发生了变化. 结垢过程主要包括不稳定相的生成和消失、介稳相的生成和消失、稳定相的生长三个阶段. 不出现防垢剂时, 介稳相可以转变为稳定相, 碳酸钙垢的主要成分为方解石; 加入防垢剂后, 防垢剂阻止了介稳相的生成和转化, 导致碳酸钙垢中出现了六方方解石和文石. 防垢率越大, 碳酸钙垢中六方方解石含量越高, 说明防垢剂主要通过将结垢过程控制在第二阶段或第一阶段而起到防垢作用.

关键词 防垢剂 防垢机理 碳酸钙垢 方解石 文石 六方方解石

碳酸钙是地质化学、生物矿化和材料领域受到广泛关注的物质, 其生长和溶解是国内外研究的热点. 碳酸钙还是工业冷却水循环、石油注水开发过程中常遇到的一种垢的主要成分, 严重制约冷却水浓缩倍数的提高和油田注水开发的正常进行. 作为水处理的一个重要环节, 化学防垢的实质是添加化学剂阻止碳酸钙的生长, 目前常用有机膦酸和聚合物. 一般认为, 防垢剂主要通过螯合、晶格畸变、静电排斥作用起到控制碳酸钙生长、沉积的目的. 其中, 晶格畸

变的机理被广泛认可, 它可以很好地解释防垢剂的低剂量效应, 但该机理自 20 世纪 50 年代由 Buchrer 提出以来, 至今也没有令人信服的证据说明防垢剂如何使垢晶发生畸变, 而随着 XRD, TEM, SEM, AFM 等分析手段在防垢机理研究方面的使用, 越来越多的证据说明防垢剂的加入事实上是改变了垢晶的生长习性. 本文选择油田常见的碳酸钙垢为研究对象, 采用 SEM, FT-IR, XRD 等技术分析了加入不同防垢剂时所出现的碳酸钙垢, 探求碳酸钙晶形分布

收稿日期: 2005-06-09; 接受日期: 2006-04-03

* 联系人, E-mail: geji@mail.hdpu.edu.cn

与防垢率的关系,研究防垢剂的作用机理,以期对新型防垢剂的开发、碳酸钙多晶制备以及碳酸钙晶体受控生长等方面的研究提供借鉴和指导.

1 试验部分

(1) 药品、材料与仪器

所用药品主要有 CaCl_2 (分析纯)、 NaHCO_3 (分析纯)、 NaCl (分析纯)以及江苏武进水处理剂厂提供的防垢剂HEDP(羟基乙叉二膦酸)、ATMP(氨基三甲叉膦酸)、PBTC(2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸)、JT-225(丙烯酸/丙烯酸酯共聚物)、W-118A(丙烯酸/丙烯酸羟丙酯/AMPS共聚物)、JN-518(膦基聚马来酸酐).

所用仪器主要有 Rigaku D/MAX-rA 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学电机株式会社)、HITACHI S-520 型扫描电子显微镜(日本日立)、V33 红外光谱仪(德国 BRUKER 光谱仪器公司)等.

(2) 碳酸钙制备、分析及防垢率测定

参照石油天然气行业标准 SY/T5673-1993“油田用防垢剂性能评价方法”测定防垢剂的防垢率.测出防垢率后,收集粘附在瓶壁上的碳酸钙垢,用蒸馏水冲洗三次后,烘干,进行 XRD, IR, SEM 分析.

2 结果与讨论

2.1 防垢率的测定

测定了 HEDP, ATMP, PBTC, W-118A, JT-225, JN-518 六种防垢剂的防垢率,见表 1.

表 1 防垢剂的防垢率

ρ (防垢剂) /mg·L ⁻¹	防垢率/%					
	HEDP	PBTC	W-118A	ATMP	JN-518	JT-225
0.5	19.65	13.7	0	3.45	13.30	4.68
0.75	—	33.4	—	—	—	—
1.0	64.60	70.58	14.74	14.53	44.10	20.70
1.25	—	98.98	—	—	—	—
1.5	84.74	99.10	15.97	34.24	46.60	25.60
2.0	96.54	—	28.08	44.09	56.40	35.47
2.5	—	—	28.08	50.25	63.80	38.00

2.2 扫描电子显微镜分析

不同晶形的碳酸钙,其形态是不一样的.方解石常见形态为六方柱、菱面体等,一般称为立方体和纺锤形晶体;文石型碳酸钙单晶体的形状主要分为针

状、叶状和块状,其中针状晶体最为常见;六方方解石的常见形态则为球形.依据 SEM 所观察到的晶体形貌,可以定性确定碳酸钙的晶形.

加入防垢剂前,生成的碳酸钙颗粒主要有六方柱和菱面体两种形态(如图 1(a)和(b)),说明垢的成分为方解石.加入防垢剂后,垢的形貌发生变化,出现了变形的六方柱、变形的立方体、方片、纺锤型、棒状、圆盘、球形、薄片、花状等各种形态的垢粒.关联表 1 和 SEM 分析结果,防垢剂对垢粒形貌的影响表现出以下规律:

(1) 六方柱状垢晶菱变钝,晶体的端部凹凸不平,呈现螺旋生长的痕迹(见图 1(c));立方体垢出现层状生长的特征(如图 1(d)),或者侧面变得凹凸不平(见图 1(e)).这些形貌同方解石单晶的六方柱、菱面体形状均有较大的相似性.上述形态的碳酸钙垢主要是在加入 0.5 mg/L HEDP, 1.0 mg/L JT-225, 1.0 mg/L W-118A 时出现的,此时防垢率较低,防垢剂对碳酸钙垢粒形貌的改变程度不大.

(2) 球状垢、盘状垢和棒状垢是在加入防垢率较高的防垢剂时出现的:如加入 1.0 mg/L JN-518 和 1.0 mg/L HEDP,可明显见到球状垢(见图 1(f))和棒状垢(见图 1(g));加入 1.5 mg/L HEDP 后,大量出现的则是盘状垢(见图 1(h)).同加入防垢剂前相比,上述垢的形貌已完全发生变化,说明此时防垢剂对垢的生长习性影响较大.

2.3 红外光谱分析

对收集的碳酸钙垢进行IR分析,发现未加防垢剂时所得碳酸钙在 900~600 cm⁻¹范围出现 876, 712 cm⁻¹两个吸收峰,其中 712 cm⁻¹为方解石的吸收.加入防垢剂后,碳酸钙垢的红外谱图发生了不同程度的变化:一类是添加HEDP, PBTCA, JN-518 时所得碳酸钙的IR,如图 2(PBTCA, JN-518 谱图略),当HEDP 的浓度超过 1.0 mg/L时,方解石 712 cm⁻¹吸收峰明显减弱,出现六方方解石 745 cm⁻¹吸收峰,且 745 cm⁻¹吸收峰比 712 cm⁻¹吸收强得多;当加入 2.0 mg/L HEDP时,712 cm⁻¹吸收峰甚至消失.此外,图 2 中在 675 cm⁻¹处还出现文石的吸收峰.另一类是添加ATMP, W-118A 和 JT-225 时所得碳酸钙的IR,如图 3

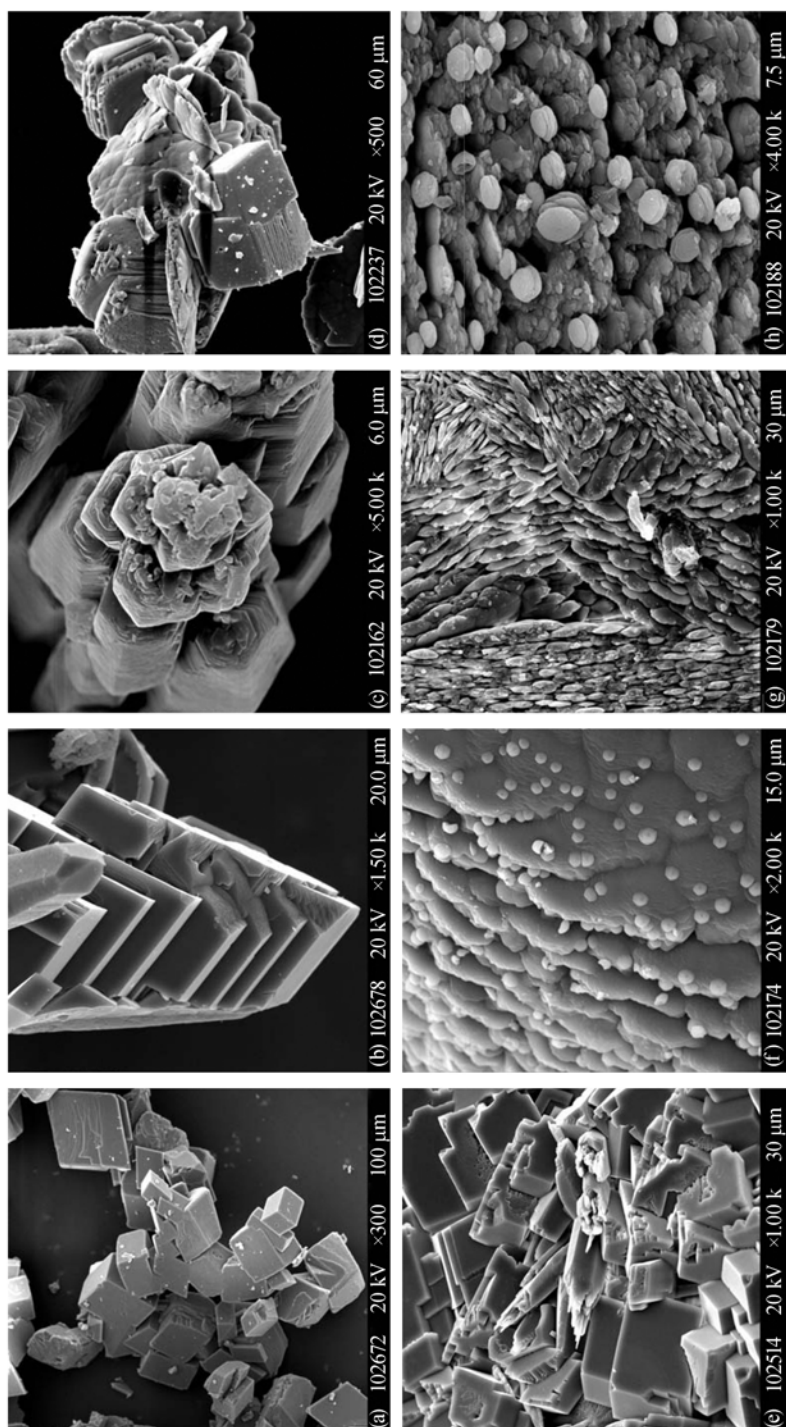


图1 加入不同防垢剂前后制备的碳酸钙的 SEM 图片

(a) 蒸馏水; (b) 蒸馏水; (c) 0.5 mg/L HEDP; (d) 1.0 mg/L W118-A; (e) 1.0 mg/L JT-225; (f) 1.0 mg/L JN-518; (g) 1.0 mg/L HEDP; (h) 1.5 mg/L HEDP

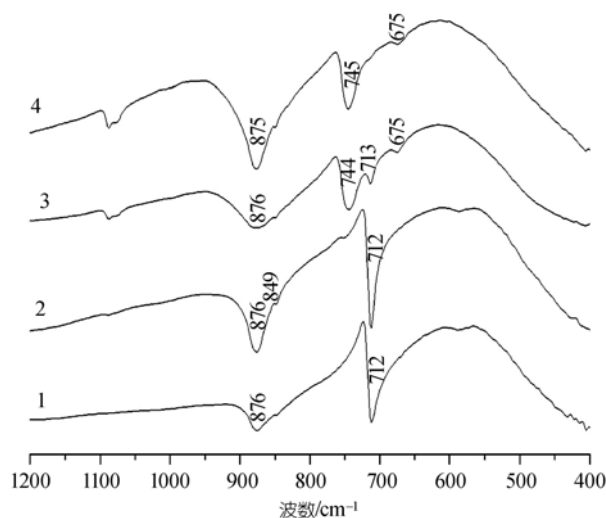


图2 加入不同浓度 HEDP 时垢的 IR
1~4 分别为 0, 0.5, 1.0, 2.0 mg/L

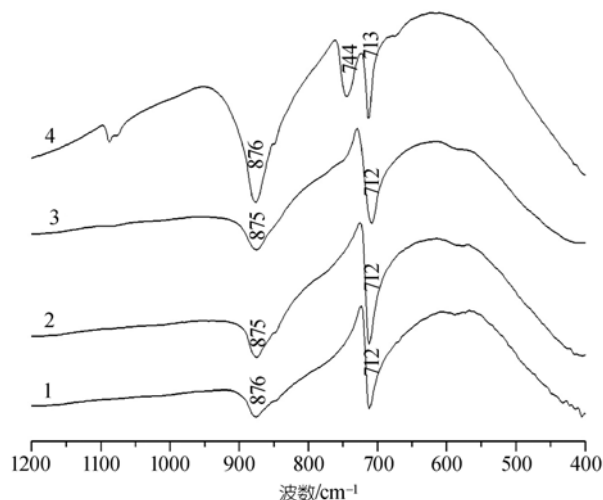


图3 加入不同浓度 ATMP 时垢的 IR
1~4 分别为 0, 0.5, 1.0, 2.5 mg/L

(W-118A和JT-225 谱图略), 当加入的防垢剂超过 1.0 mg/L时, 谱图中在 744 cm^{-1} 开始出现六方方解石的吸收, 但该吸收峰总比 712 cm^{-1} 方解石的吸收峰强度低。

上述红外谱图说明, 防垢剂可以使碳酸钙的晶形发生变化。

2.4 XRD 分析

用 X 衍射分析了加入不同防垢剂时碳酸钙垢各晶形的相对含量, 见表 2。

表2 XRD 测试分析结果

样品来源		w(方解石)	w(六方	w(文石)
防垢剂名称	$\rho(\text{防垢剂})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	/%	方解石)/%	/%
空白	—	97.50	1.50	1.00
HEDP	0.50	95.20	4.80	0
HEDP	1.00	26.50	71.40	2.10
HEDP	1.50	9.30	87.00	3.70
PBTC	0.25	94.30	5.70	0
PBTC	0.50	81.49	0	18.51
PBTC	0.75	76.98	23.02	0
PBTC	1.00	25.64	74.36	0
PBTC	1.25	6.14	74.72	19.14
PBTC	1.50	7.27	92.73	0
ATMP	1.00	97.00	3.00	0
W-118A	1.00	98.00	1.00	1.00
JN-518	1.00	39.50	60.50	0.00
JT-225	1.00	97.50	1.50	1.00

将防垢剂的防垢率与加入不同防垢剂时碳酸钙垢的晶形分布相关联, 见图 4。

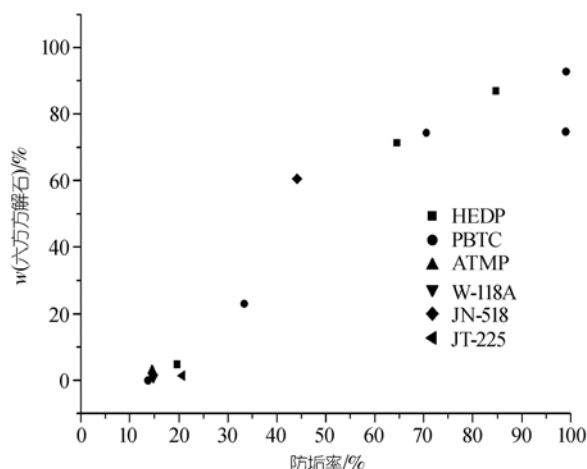


图4 碳酸钙中六方方解石含量与防垢率的关系

从图 4 可以看出, 防垢剂的防垢率越高, 碳酸钙垢中六方方解石的含量越高。

2.5 阻垢机理分析

SEM 分析表明, 防垢剂可以不同程度地改变碳酸钙的形态; 而从 FT-IR, XRD 的分析结果可以看出, 随着具有不同防垢效果的防垢剂的加入, 生成的碳酸钙垢晶形分布也发生了变化: 防垢率越高, 碳酸钙垢中六方方解石的含量越大, 且防垢剂对碳酸钙垢形态的改变和对碳酸钙垢晶形分布的影响是完全对

应的,即碳酸钙垢形态改变越大,垢中六方方解石的含量越高.这说明,防垢剂的加入,表观上影响了晶体形态,本质上则改变了碳酸钙的晶形分布,而后者恰恰反应了防垢剂对结垢过程的阻止作用.

2.5.1 结垢过程

碳酸钙垢的形成,包括不稳定相(unstable phase)的生成和消失、介稳相(metastable phase)的生成和消失、稳定相(stable phase)的生长3个阶段.

(1) 不稳定相的生成和消失阶段

在碳酸钙结晶过程中,从没有晶种的过饱和溶液中首先沉淀出的碳酸钙是无定形的(ACC)^[4],它不稳定,很快转变为多晶碳酸钙.因此可以把无定形碳酸钙看成碳酸钙结晶过程中的先驱相.

(2) 介稳相的生成和消失阶段

多晶碳酸钙主要分六方方解石、文石和方解石三种.其中,方解石的溶度积最小,是热力学上稳定的晶形,而文石和六方方解石则是介稳的晶形.但从结晶动力学上讲,文石和六方方解石是由无定形碳酸钙首先转变成的晶形,转变机制可用图5表示,其中溶解-重结晶机制受到较广泛的认可^[2~6].

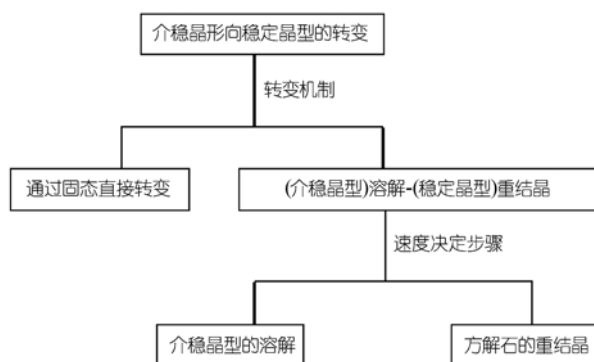


图5 碳酸钙介稳晶型和稳定晶型的转变机制

(3) 方解石的生长阶段

介稳晶形(六方方解石和/或文石)都已转变为方解石,这一阶段主要是方解石的生长、聚并或沉积阶段.

可以用图6表示本文试验条件下碳酸钙全部结晶过程.

2.5.2 防垢剂对结垢过程的阻止

从前面的试验结果可以看出,防垢剂的效果越好,垢晶中六方方解石的含量越高,说明在试验条件

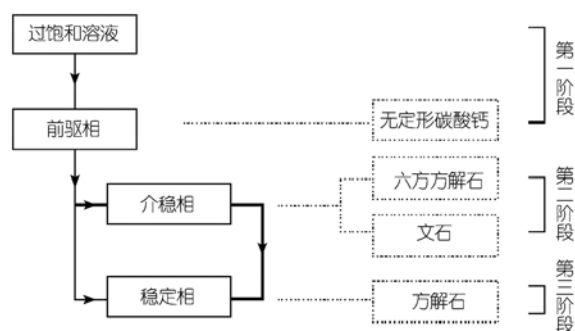


图6 碳酸钙的结晶过程

下由无定形碳酸钙生成的碳酸钙晶核主要是六方方解石.不加防垢剂时,六方方解石的晶核可以迅速生长-溶解,转变为方解石.加入防垢剂后,它可选择性吸附在晶体的台阶以及台阶的转折部位^[7~9].这些部位往往是晶体生长和溶解的活性点^[10~13],防垢剂通过对活性点的抑制,既阻止了六方方解石的生长,也阻止了六方方解石溶解,从而抑制了六方方解石向方解石的转化(基于晶形转变的溶解-重结晶机制).另一方面,防垢剂也可以对方解石活性生长点的阻止,阻止方解石晶核(一部分由六方方解石转化而来,一部分由无定形碳酸钙转化而来,见图6)的生长.因此,加入防垢剂后,原本不稳定的碳酸钙晶形——六方方解石可以在碳酸钙垢中稳定存在,并成为碳酸钙垢的重要组成部分.

至于为什么HEDP的浓度越高,生成的碳酸钙垢中六方方解石的含量越高,可以从以下两个方面理解:

(1) 防垢剂达到一定浓度时才表现出较好的防垢效果,通常称该浓度为MIC(minimum inhibitor concentration).当防垢剂的浓度低于MIC时,随浓度的增加,防垢剂分子所能波及的活性点不断增加,因此防垢剂阻止六方方解石向方解石转变和方解石晶核生长的作用就越强.

(2) Nancollas等研究了HEDP对不同晶形碳酸钙生长的影响,发现HEDP抑制方解石生长的能力最强,抑制文石生长的能力次之,而抑制六方方解石生长的能力最弱^[8].由于无定形碳酸钙比表面较大,防垢剂对其生成和生长的阻止作用应最弱.据此可知,防垢剂浓度一定时,相比于六方方解石受到的抑制而

言, 直接由无定形碳酸钙生成的少量方解石的生长会受到更强的抑制, 因此随着防垢效果的提高, 生成的碳酸钙垢中六方方解石的含量越来越大, 说明此时防垢剂主要通过将结垢过程控制在第二阶段而达到防垢作用. 而随着防垢剂浓度的增加, 抑制作用对会相继波及前一个过程, 如图 7 所示(图中“⊙”表示对水平箭头所示过程有抑制作用). 此时防垢剂不但阻止了介稳晶形向稳定晶形的转化, 也可以延缓或阻止无定形碳酸钙向结晶碳酸钙的转变, 当防垢剂的浓度大于 MIC 时, 甚至不再生成固体的碳酸钙垢, 即防垢率达 100%. Abdel 和 Sawda 通过 QCM 技术所取得的研究结果也证明了该观点^[14].

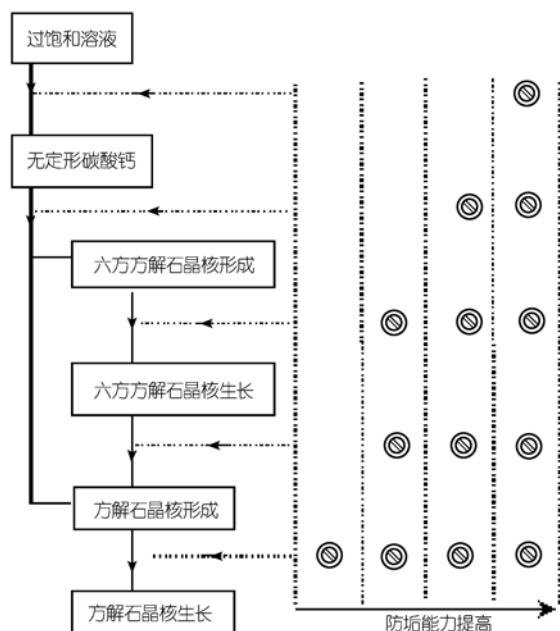


图 7 不同防垢能力的防垢剂对结垢过程的阻止

对于不同防垢剂防垢效果的差异, 从防垢剂与垢晶的相互作用看, 可能是由于防垢剂在垢晶表面的吸附, 除取决于防垢剂中特征官能团对钙离子的键合能力外, 还取决于防垢剂与特定晶面的匹配问题. 这需进一步研究.

3 结论

(1) 通过 SEM 分析了加入防垢剂前后出现的碳酸钙垢, 证明防垢剂可以改变碳酸钙垢的形态. 防垢剂的防垢效果越好, 对垢的形态改变程度越大. 而从

FT-IR 的定性、XRD 的定量分析结果看出, 防垢效果越好, 垢中六方方解石的含量越大.

(2) 结垢过程主要包括不稳定相的生成和消失、介稳相的生成和消失、稳定相的生长三个阶段, 防垢剂通过控制第一、第二阶段, 阻止碳酸钙垢的生成.

参 考 文 献

- 1 Takeshi O, Toshio S, Kiyoshi S. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 151(4): 2757—2767
- 2 Plummer L N, Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 0 and 90°C , and an evaluation of the aqueous model for the system $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982, 46(3): 1011—1040^[DOI]
- 3 Brecevic L. Solubility of amorphous calcium carbonate. *J Cryst Growth*, 1989, 98(2): 504—510^[DOI]
- 4 Kralj D, Brecevic L, Kontrec J. Vaterite growth and dissolution in aqueous solution III: kinetics of transformation. *J Cryst Growth*, 1997, 177(4): 248—257^[DOI]
- 5 Sawada K. The mechanism of crystallization and transformation of calcium carbonates. *Pure & Appl Chem*, 1997, 69(5): 921—928
- 6 Nikos S, Petros G K. The transformation of vaterite to calcite: effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase. *J Cryst Growth*, 1998, 191(4): 783—790^[DOI]
- 7 Yang Q F, Liu Y Q, Gu A Z. Investigation of calcium carbonate scaling inhibition and scale morphology by AFM. *J Colloid Interf Sci*, 2001, 240(2): 608—621^[DOI]
- 8 Nancollas G H, Sawada K. Formation of scale of calcium carbonate polymorphs: the influence of magnesium ion and inhibitors. *J Petrol Technol*, 1982, 34(2): 645—652
- 9 Xyla A G, Mikroyannidis J, Koutsoukos P G. The inhibition of calcium carbonate precipitation in aqueous media by organophosphorus compound. *J Colloid Interf Sci*, 1992, 153(2): 537—551^[DOI]
- 10 Burns K, Wu Y-T, Grant C S. Mechanisms of calcite dissolution using environmentally benign polyaspartic acid: a rotating disk study. *Langmuir*, 2003, 19(14): 5669—5679^[DOI]
- 11 Dimritra G K, Petros G K. The calcitic marble/water interface: kinetics of dissolution and inhibition with potential implications in stone conservation. *Langmuir*, 2003, 19(14): 5691—5699^[DOI]
- 12 Gal J Y, Bollinger J C, Tolosa H. Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition. *Talanta*, 1996, 43(9): 1497—1509^[DOI]
- 13 Apostolis K, Nikos S. Effect of inorganic phosphate ions on the spontaneous precipitation of vaterite and on the transformation of vaterite to calcite. *J Cryst Growth*, 1999, 204(2): 83—90
- 14 Abdel A N, Sawda K. Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO_3 by aminopolypolyphosphonate. *J Cryst Growth*, 2003, 256(2): 188—200^[DOI]