

С. С. Потапов, С. Л. Вотяков, Д. Р. Борисов

МИНЕРАЛОГИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ТЕХНОГЕННЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ (БЫТОВЫХ) НАКИПЕЙ

S. S. Potapov, S. L. Votyakov, D. R. Borisov

MINERALOGY AND SPECTROSCOPY OF TECHNOGENIC AND ANTHROPOGENIC (HOUSEHOLD) BOILERSCALES

Technogenic boilerscales are investigated by complex of mineralogical and spectroscopical methods. The comparison of them with antropogenic scales from household waterheating devices and with technogenic travertine is carried out. The list of boilerscales and accompanying technogenic formations (scale, products of corrosion) from more than 50 mineral phases is made. The high-pressure boilerscale do not give EPR-spectrum owing to chemical cleanliness of them calcite. The carbonates of household scale are characterized by standard data of EPR and luminescence of admixture ion Mn^{2+} , relate to low- and middledefect classes, are close to technogenic oilfield scale and travertines; and are analogues to geogenic hydrothermal formations, forming from boiling solutions. The distinctions in spectroscopical parameters coloured by ions Fe^{3+} and achromatic antropogenic scales are found out.

Котельные накипи и соли минералогическими методами активно изучались в 50-е годы в связи с необходимостью проектирования, строительства и эксплуатации электростанций, в особенности атомных. Исследователи тех лет исходили из тезиса, что знание состава котельных накипей в сочетании с данными о качестве питательной воды и режиме работы котлов позволит установить физико-химические условия образования отложений, объяснить химизм процессов и разработать рациональные методы борьбы с осадками. При этом, изучение накипей проводилось традиционными для минералогии того времени методами кристаллооптики [2], термо- [1] и рентгенографии [11, 16]. При описании осадков использовались, преимущественно, минералогические термины и номенклатура. Таким образом, авторы не ставили под сомнение, что неорганические соединения, образующиеся в техногенном процессе, есть минералы, и для их идентификации вполне пригодны минералогические методы и названия. Подобный подход позволил весьма детально разобраться с минеральным составом котельных накипей и сопутствующих образований, что наглядно иллюстрирует табл. 1, составленная нами по литературным данным [1, 2, 7—9, 11, 14, 16—18]. Однако, в последующем такого рода работы практически не нашли продолжения.

Минеральные фазы накипей и сопутствующих техногенных продуктов образуются как из воды (пара), так и при их воздействии на металл оборудования, вследствие этого к качеству питательной воды применяются достаточно жесткие требования, лимитируемые ГОСТами и стандартами. На крупных теплоэнергетических объектах применяются специальные системы водоочистки и водоподготовки, что при строгом соблюдении эксплуатационных параметров практически снимает проблему накипеобразования. Напротив, для мелких теплоэнергетических объектов (котельные и ТЭЦ небольших поселков и производств) подобные системы водоподготовки зачастую проектами вообще не предусмотрены. При этом, в котловом процессе используются необработанные (не умягченные, не опресненные и не обессоленные) воды скважин или поверхностных водоемов, что неизбежно приводит к образованию накипей. В частности, определенные проблемы постоянно возникают при эксплуатации котельной и теплосетей дома отдыха «Тургояк», что обсуждалось в печати [10] и побудило нас заняться минералогическими аспектами этой проблемы. Интерес к ней обусловлен еще и тем, что в последние 15—20 лет благодаря применению новых физических методов исследования (ИК и оптической спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса — ЭПР, люминесцентной и мессбауэровской спектроскопии) достигнут значительный прогресс в познании реальной структуры природных (геогенных) минералов; в них проведена интерпретация разнообразных примесных и собственных точечных дефектов решетки. Полученные данные начали активно использоваться в практике геологических работ, при решении вопросов геокартирования и корреля-

ции геологических объектов. Для изучения структурных особенностей антропо- и техногенных осадков возможности новых физических методов практически не вскрыты. Отметим лишь работу [5], в которой ЭПР и люминесцентная спектроскопия использованы для выявления особенностей нетрадиционного для минералогии объекта — техногенных карбонатных отложений из нефтепромыслового оборудования. Настоящая работа развивает перечисленные исследования — в ней, в частности, расширен круг минералов, идентифицированных в накипях теплоэнергетического оборудования, а также освещены возможности спектроскопии в приложении к изучению особенностей структуры карбонатов из техногенных и антропогенных накипей.

Таблица 1

Минеральные фазы из теплоэнергетического оборудования по литературным данным

№	Минерал и формула	Накипи («соли»)	Нагар	Коррозия
1	Медь Cu		+	+
2	Никель Ni		+	+
3	Пирротин Fe ₉ S ₁₀			+
4	Тройлит FeS			+
5	Марказит FeS ₂			+
6	Пирит FeS ₂			+
7	Халькозин Cu ₂ S		+	+
8	Гематит Fe ₂ O ₃		+	+
9	Магнетит Fe ₃ O ₄		+	+
10	Шпинель MgAl ₂ O ₄		+	+
11	Куприт Cu ₂ O		+	+
12	Кварц SiO ₂	+		
13	Опал SiO ₂ ·nH ₂ O	+		
14	Кристобалит SiO ₂	+		
15	Периклаз MgO	+		
16	Известь CaO	+		
17	Брусит Mg(OH) ₂	+		
18	Портландит Ca(OH) ₂	+		
19	Галит NaCl	+		
20	Кальцит CaCO ₃	+		
21	Арагонит CaCO ₃	+		
22	Магнезит MgCO ₃	+		
23	Натрит NaCO ₃	+		
24	Нахколит NaHCO ₃	+		
25	Термонатрит Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	+		
26	Беркеит Na ₆ (CO ₃) ₂ (SO ₄) ₂	+		
27	Ангидрит CaSO ₄	+		
28	Бассанит CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	+		
29	Гипс CaSO ₄ ·2H ₂ O	+		
30	Тенардит Na ₂ SO ₄	+		
31	Фторapatит Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+		
32	Хлорapatит Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl	+		
33	Гидроксилapatит Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	+		
34	Карбонат-фторapatит Ca ₅ (PO ₄) ₃ (CO ₃)F	+		
35	Брушит CaHPO ₄ ·2H ₂ O	+		
36	Эгирин NaFeSi ₂ O ₆	+		
37	Анальцит NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O	+		
38	Пектолит NaCa ₂ Si ₃ O ₈ (OH)	+		
39	Натролит Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	+		
40	Канкринит Na ₆ Ca ₆ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃) ₂	+		
41	Нозсан Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (SO ₄)	+		
42	Волластонит CaSiO ₃	+		
43	Ксонотлит Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂	+		
44	Серпентин Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	+		

Объекты и методы исследования

Комплексом традиционных минералогических методов изучены техногенные накипи и сопутствующие образования (продукты коррозии, нагар и др., всего 43 пробы) из теплоэнергетического оборудования (котельных дома отдыха «Тургояк», Лысьвенского турбогенераторного завода, п. Смородинка; Гурзуфской котельной, г. Екатеринбург; ТЭЦ машиностроительного завода, г. Миасс), а также антропогенные накипи из бытовых водонагревательных приборов различных регионов и техногенный травертин, образовавшийся при порыве паропровода на Гаурдакском серном месторождении (Туркменистан).

Для диагностики состава накипей использованы визуально-микроскопический, качественный химический, ИК-спектроскопический, рентгенографический методы. На основании этих исследований составлена общая сводка минеральных фаз из теплоэнергетического оборудования с разбивкой по объектам (табл. 2). Ряд минеральных фаз определен нами в теплоэнергетическом оборудовании впервые. Установление в трубках пароконденсаторов ТЭЦ миасского машиностроительного заво-

да смитсонита в ассоциации с медью и кальцитом позволило детализировать и уточнить механизм обесцинкования латуни (см. статью С. С. Потапова и А. В. Рочева в данном сборнике). Подавляющее большинство техногенных и антропогенных накипей сложено карбонатом, главным образом, кальцитом. Для его типизации детально проанализированы спектры ЭПР, рентгено- и термостимулированной люминесценции (РЛ, ТСЛ). Методические вопросы, связанные с получением и интерпретацией соответствующих спектров, освещены ранее в работах [4, 6].

Результаты и их обсуждение

1. *Антропогенные накипи* (отложения из вскипающих растворов при температуре 100°C и давлении 1 атм. в бытовых водонагревательных приборах).

Пробы И-2, 3, 4, 13. Осадки из различных приборов, эксплуатируемых в районе Ильменского заповедника, г. Миасс; вода — из скважины (район Торфяника в ИГЗ).

Таблица 2

Минеральные фазы из теплоэнергетического оборудования по данным авторов

№	Минерал и формула	Объекты исследования				
		1	2	3	4	5
1	Медь Cu	+				
2	Гематит Fe ₂ O ₃	+	+			
3	Маггемит* Fe ₂ O ₃		+			
4	Магнетит Fe ₃ O ₄	+	+		+	+
5	Гетит* FeO(OH)	+	+			+
6	Лепидокрокит* FeO(OH)		+			
7	Кварц SiO ₂	+				
8	Брусит Mg(OH) ₂	+	+			
9	Кальцит CaCO ₃	+	+	+		+
10	Сидерит* FeCO ₃		+			+
11	Смитсонит* ZnCO ₃	+				
12	Карбонат-апатит Ca ₅ (PO ₄ ,CO ₃) ₃ (OH)	+				
13	Анальцим NaAlSi ₂ O ₆ ×H ₂ O	+				
14	Серпентин Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		+		+	
15	Хлорит* Mg ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈		+			
16	Иллит* (K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ ×(Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,H ₂ O]	+			+	
17	Скаполит* Na ₈ (Cl ₂ ,SO ₄ ,CO ₃) ₂ (Al ₂ Si ₃ O ₈) ₆ – Ca ₈ (Cl ₂ ,SO ₄ ,CO ₃) ₂ (Al ₂ Si ₂ O ₈) ₆				+	

Примечание. Объекты исследования: 1 — ТЭЦ машиностроительного завода, г. Миасс; 2 — котельная дома отдыха «Тургояк», г. Миасс; 3 — газовая котельная п. Смородинка, г. Миасс; 4 — Гурзуфская котельная, г. Екатеринбург; 5 — газовая котельная турбогенераторного завода, г. Лысьва. * — минеральные фазы, впервые установленные в теплоэнергетическом оборудовании авторами.

И-2. Накипь с тэнов электрочайника; место образования — лабораторный корпус ИМин УрО РАН; срок накопления — около полутора лет. Серо-кремовые корки толщиной до 2 мм. Скорость их отложения 1.33 мм/год. Наружная поверхность — бугристая, поверхность примыкания — гладкая. По данным ИКС и рентгенографии корки состоят из кальцита. Значение межплоскостного расстояния кальцита накипи $d_{104} = 3.021 \text{ \AA}$, что ниже такового у эталонного образца ($d_{104} = 3.035—3.036 \text{ \AA}$ [3]). Пониженное значение d_{104} , по-видимому, обусловлено повышенным содержанием в кальците из осадка И-2 изоморфных примесных ионов металлов Mg²⁺, Fe²⁺ и Mn²⁺. Качественные оценки по зависимостям величины d_{104} в рядах кальцит-магнезит, кальцит-сидерит, кальцит-родохрозит, по [20, 19, 21], соответственно, показывают, что суммарное содержание примесей MeCO₃ в кальците И-2 должно составлять порядка 5 мол. %. При этом, нами подчеркивается чисто качественный, оценочный характер получаемых таким образом данных.

Вода, из которой образовалась накипь И-2 (а также и ряд других проб И-3, 4, 13) — средней жесткости, но с высоким содержанием ионов Sr = 1500 мг/л (по данным химической лаборатории Института минералогии, 1993—1994 гг.). При кипячении вода становится более мягкой и практически весь стронций фиксируется в выпавших при этом солях жесткости; в кипяченой воде он не обнаруживается. Высокое содержание Sr в воде связано с растворением Sr-содержащих карбонатов Ильменогорского щелочного комплекса (устное сообщение В. Н. Удачина).

В спектрах ЭПР и люминесценции осадка И-2 наблюдаются сигналы от типичной для кальцитов примеси — ионов Mn^{2+} , изоморфно замещающих ионы Ca^{2+} . Ранее [6] на основании вариаций количественных характеристик спектров ионов Mn^{2+} , представленных на двух диаграммах (рис. 1—2) для геогенных карбонатов разного состава, возраста и происхождения, нами была предложена схема их типизации. Первая диаграмма (рис. 1) демонстрирует соотношение ширины линии ЭПР иона Mn^{2+} (dH) и параметра W , равного отношению яркостей РЛ иона Mn^{2+} при 300 и 77 К. Природные био-, фито- и хемогенные кальциты образуют на диаграмме (dH - W) единый тренд, причем выделяется как минимум три уровня (поля) их дефектности. Поле I объединяет низкодефектные, низкопримесные мраморы. Продолжающее тренд поле II включает хемо-, био- и фитогенные известняки различных бассейнов осадконакопления; карбонаты поля II относятся к среднедефектным разностям. Напротив, карбонаты поля III — к высокодефектным; они включают высокопримесные рудные (гидротермально-метасоматические) кальциты. Из сопоставления карбонатов можно заключить, что направление А на рис. 1 в геологическом понимании отвечает возрастанию уровня метаморфизма, а направление В — возрастанию интенсивности гидротермально-метасоматической проработки.

Установлено, что параметры спектров примесных ионов Mn^{2+} в антропогенной пробе И-2 качественно не отличаются от таковых в геогенных карбонатах: точка, соответствующая пробе И-2,

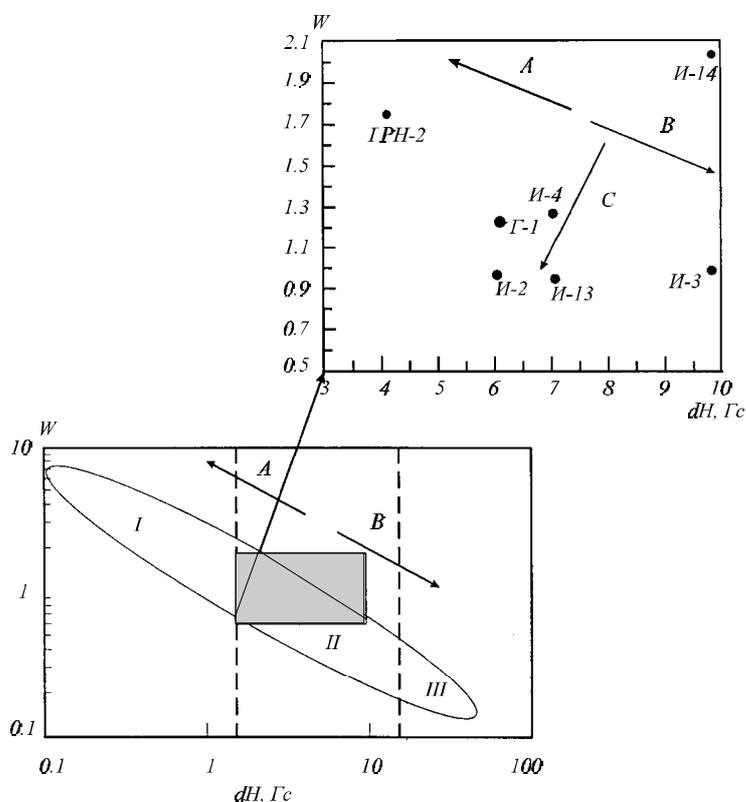


Рис. 1. Соотношение ширины (dH) линий ЭПР иона Mn^{2+} и температурного параметра РЛ (W) иона Mn^{2+} в антропогенных кальцитах (из накипей в бытовых водонагревательных приборах различных регионов— И-2, 3, 4, 13, 14, ГРН-2) и в техногенном кальцитовом травертине (Г-1):

Стрелка А — метаморфическая переработка геогенных карбонатов; В — воздействие гидротермально-метасоматических процессов; С — увеличение дефектности карбонатов.

расположена на рис. 1 в поле II в рамках основного тренда геогенных кальцитов. Дефектность антропогенного кальцита И-2 соответствует, согласно [6], среднему уровню, типичному для малоизмененных геогенных осадочных карбонатов. Заметим, что, согласно [5], в поле II расположены также точки, соответствующие отдельным пробам техногенных карбонатов из нефтепромыслового оборудования. Рисуем предположить, что близкими спектральными параметрами должны обладать и геогенные травертины [13].

Вторая диаграмма (рис. 2) демонстрирует соотношение интенсивности (I) полосы излучения ионов Mn^{2+} в пике ТСЛ кальцита с максимумом 300—350 К и яркости РЛ ионов Mn^{2+} при этих же температурах. При этом вариации параметра $Q = I(ТСЛ)/I(РЛ)$ связаны с изменениями концентраций так называемых оптически активных центров захвата [6], способных к перезарядке при рентгеновском облучении, что в свою очередь коррелирует с дефектностью материала. Большая часть ме-

таморфизованных, низкодефектных и низкопримесных разностей геогенных карбонатов группируется в поле I вдоль изолинии $Q = 1.0$; среднедефектных осадочных — в поле II, между $Q = 1.0$ и 0.2 ; высокодефектных, высокопримесных рудных в поле III, между $Q = 0.4$ и 0.02 . Наиболее яркой ТСЛ и РЛ обладают мраморизованные разности карбонатов, наиболее низкой — гидротермально-метасоматические, рудные.

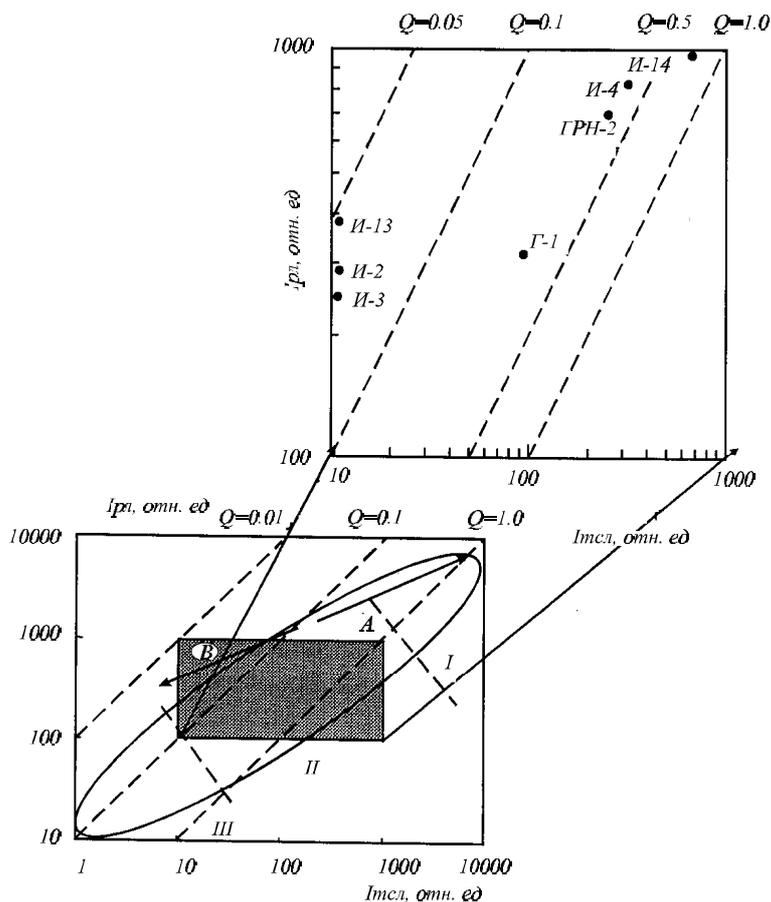


Рис. 2. Соотношение яркости рентгенолюминесценции ионов Mn^{2+} при 300 К и интенсивности пика 330 К термостимулированной люминесценции в антропогенных кальцитах и травертине. ТСЛ после облучения рентгеном в течении 10 мин при 77 К.

После облучения рентгеном в антропогенном кальците из пробы И-2 наблюдалась ТСЛ, стандартная для этого минерала геогенного происхождения с одним достаточно широким пиком в области 300—350 К, центр свечения — ион Mn^{2+} . Близость ТСЛ-свойств позволила провести их количественное сопоставление в антропогенных и геогенных образцах на предложенной диаграмме (рис. 2). Как видно, антропогенная проба И-2 характеризуется достаточно низким содержанием центров захвата ($Q = 0.05$); соответствующая ей точка примыкает к зоне гидротермально-метасоматически переработанных геогенных кальцитов.

И-3. Накипь из чайника со свистком, эксплуатировавшегося в жилой зоне ИГЗ; срок накопления — около полугода. Тонкие (0.1—0.2 мм) небольшие корочки. Скорость их образования 0.2—0.4 мм/год. Поверхность примыкания корок к стенкам чайника — серая, наружная — буро-рыжая от соединений железа. По данным ИКС и рентгенографии корочки сложены кальцитом; для которого $d_{104} = 3.032 \text{ \AA}$, что незначительно отличается от данных для эталонного кальцита. Оценочное содержание примесей в образце И-3 не выше 1—2 мол. %, т. е. несколько ниже, чем в образце И-2, образовавшемся из тех же ильменских вод. Можно указать на целый ряд причин, влияющих на захват примесей в структуру кальцита, в частности, весьма значимую роль может иметь режим эксплуатации нагревательного прибора — «кинетический фактор осадконакопления» (временная кинетика процесса нагревания-охлаждения воды в бытовом приборе, длительность кипячения и т. д.). Нельзя исключить влияние на состав воды сезонных колебаний, а также характера и продолжительности взаимо-

действия с материалом трубопроводов. В связи с последним следует отметить, что жилая зона ИГЗ расположена ближе к водозабору на скважине, чем лабораторный корпус ИМин, в котором происходило образование пробы И-2. Можно предположить, что вследствие большей степени обогащения воды примесью железа за счет коррозии труб кальцитовая накипь И-2 более дефектна. Высказанное предположение носит предварительный характер и требует дополнительной проверки. Из пробы И-3 нам удалось выделить магнитную фракцию, в состав которой входят бурые комочки (видимо, рентгеноаморфные гидроксиды железа), а также черные с сильным металлическим блеском зерна, черные шарики и их обломки, рентгенограмма которых соответствует вюстититу и магнетиту. Наличие этих фаз свидетельствует о том, что ильменские воды сильно железистые. Заметим также, что при перепадах давления в водопроводной системе ИГЗ, из нее вместе с водой вымываются продукты коррозии трубопровода, рентгенографически диагностированные как гетит и магнетит. Параметры спектров примесных ионов Mn^{2+} в кальцитовой составляющей пробы И-3 (рис. 1—2) качественно близки к таковым для пробы И-2, т. е. дефектность проб близка по величине. Таким образом, различия между ними, фиксируемые по рентгеновским параметрам, данными спектроскопии не подтверждаются.

И-4. Накипь на электрокипяильнике; место эксплуатации — жилая зона ИГЗ; срок накопления — более 2 лет. Эти отложения обрастают отложившиеся ранее существенно арагонитовые осадки описанной ниже пробы ГРН-1 и состоят из светло-серого кальцита. Наружные поверхности корок буро-коричневые от примесей рентгенографически не идентифицированных гидроксидов железа. Кальцит пробы И-4 характеризуется значением d_{104} , равным 3.031 \AA , что соответствует 1—2 мол. % примесей, т. е. этот кальцит по количеству примесей близок кальциту пробы И-3, отложившемуся из воды того же состава. Но на спектроскопической диаграмме (см. рис. 1) положение точки, соответствующей пробе И-4 близко к точке пробы И-2, а не к И-3. На рис. 2 проба И-4 в отличие от всех ильменских проб лежит на изолинии $Q = 0.4$, т. е. содержит существенно большее число оптически активных центров захвата. Таким образом, даже при близком составе вод и РТ-условий дефектность кальцита может варьировать, возможно, из-за кинетических особенностей накипеобразования, сезонных особенностей в составе воды.

И-13. Накипь со дна кофейника; место эксплуатации — жилая зона ИГЗ; срок накопления — более двух лет. Корки толщиной 0.8 мм. Скорость образования накипи около 0.4 мм/год. Наружная поверхность корок — темно-серая, поверхность примыкания — белесоватая с налетом эмали и точечными темно-коричневыми пятнами соединений железа. При кипячении небольшого количества воды, она полностью выкипела и образовавшаяся кальцитовая накипь отслоилась от дна. Накипь состоит из кальцита с $d_{104} = 3.020 \text{ \AA}$, что отвечает 5 мол. % изоморфных примесей. Параметры спектров примесных ионов Mn^{2+} в кальците пробы И-13 (рис. 1—2) практически совпадают с таковыми пробы И-2.

ГРН-1. Накипь на электрокипяильнике; вода — водопроводная (г. Горняк Локтевского района Алтайского края), видимо, достаточно чистая, маложелезистая; срок накопления — менее двух лет. Накипь в виде корок толщиной до 0.5 мм. Скорость отложения накипи — около 0.2 мм/год. Поверхность примыкания корок к кипятивильнику кремоватого цвета; наружная поверхность — мелоподобная, белого цвета. В составе накипи установлены две минеральные фазы: основная — арагонит и примесная — кальцит. Значение межплоскостного расстояния d_{111} арагонита (3.399 \AA) хорошо соответствует таковому у эталонного синтетического образца (3.396 \AA , [3]), тогда как у кальцита накипи значение $d_{104} = 3.020 \text{ \AA}$, что ниже такового у эталонного кальцита ($d_{104} = 3.035—3.036 \text{ \AA}$). Содержание изоморфных примесей $MeCO_3$ в кальците из осадка ГРН-1 составляет порядка 5 мол. %. Люминесценции и ЭПР-сигналов от ионов Mn^{2+} в осадке ГРН-1 обнаружить не удалось.

ГРН-2. Накипь со стенок чайника, вода — водопроводная (г. Стендаль, округ Магдебург, Германия); срок накопления — менее двух лет. Накипь в виде тонких (0.1—0.2 мм) желтоватого цвета корок кальцита. Скорость отложения накипи — до 0.1 мм/год. По цвету корок можно заключить, что вода была достаточно чистая, среднежелезистая. У кальцита этой накипи $d_{104} = 3.028 \text{ \AA}$, что отвечает примерно 2—3 мол. % примесей.

По спектроскопическим данным кальцит пробы ГРН-2 — низкодефектный: соответствующая точка находится на границе полей I и II (рис. 1—2). Для образца характерна достаточно высокая яркость РЛ и ТСЛ ионов Mn^{2+} , содержание оптически активных центров захвата достаточно высокое — $Q = 0.4—0.5$.

И-14. Накипь со стенок чайника, вода — родниковая, по-видимому, достаточно жесткая (район г. Кондрово, Калужская область); срок накопления — около полутора лет. Накипь в виде кремневых корок толщиной до 0.5 мм. Скорость образования накипи 0.33 мм/год. По данным ИКС и рен-

тгенографии накипь диагностирована как кальцит. Параметр d_{104} равен 3.016 А, что отвечает содержанию изоморфных примесей MeCO_3 около 8 мол. %.

Приведенные на рис. 1—2 спектроскопические данные кальцита пробы И-14 свидетельствуют о том, что дефектность кальцитовой матрицы и содержание в ней парамагнитных ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} минимальное из числа всех изученных выше накипей.

Анализ численных данных по параметру W в антропогенных кальцитах показывает, что в рамках изученной выборки некоторые отклонения в направлении С (рис. 1) от генерального тренда А-В, обусловленные уменьшением величины W , должны фиксировать увеличение дефектности проб. На рис. 1 окрашенные разности накипей (кремовые и желтые) образуют поле со значением W больше 1, тогда как у неокрашенных (серых и белых) этот параметр меньше 1. Отличие этих разностей зафиксировано и на рис. 2: при близких значениях яркости РЛ окрашенные накипи обладают более интенсивной ТСЛ, тогда как у неокрашенных ТСЛ практически близка к нулю.

Д-1. Накипь из чайника, вода скважинная, достаточно жесткая (п. В. Дуброво, Свердловской области); срок накопления — 2—3 месяца. Накипь в виде белых корок толщиной до 1.8 мм. Скорость отложения самая высокая из всех изученных проб и составляет 7—11 мм/год. Поверхность приоткрытия сложена микросферами карбоната. Наружная поверхность более ровная, но с канальчатыми порами, идущими вглубь корки, и продольными бороздами. В отличие от прочих корок, эта имеет другую структуру поперечного скола. Если кальцитовые корки шестовато-слоистые, то эта корка — игольчато-слоистая. Слоистость фиксируется морфометрией иголочек: в основании корки иголки имеют меньший размер, к наружной поверхности корки их размер увеличивается. И еще одно отличие, если шестовато-слоистые кальцитовые корки ориентированы нормально к поверхности наслоения (отложения), то в корке этой накипи иголки разориентированы (ориентированы хаотически). Разориентированные мелкие иголки при рассмотрении поперечного скола корки под микроскопом создают ощущение «пушистости». Из качественных химических реакций можно заключить, что вода, из которой образовалась эта накипь, практически безжелезистая, но, судя по большой скорости образования накипей, она очень жесткая. Корки в целом сложены арагонитом ($d_{111} = 3.400 \text{ А}$), что отвечает идеальному эталонному образцу. В составе корок присутствует незначительное количество (не более 5—10 объемных %) кальцита с $d_{104} = 3.014 \text{ А}$, что отвечает примерно 9 мол. % изоморфных примесей, т. е. среди антропогенных накипей кальцит из пробы Д-1 самый «грязный». «Грязнее» его лишь техногенная накипь пробы Лк-1 из водоподогревателя газовой котельной.

Люминесценции и ЭПР сигналов от ионов Mn^{2+} в арагонит-кальцитовом осадке Д-1, так же, как и в накипи ГРН-1 схожего минерального состава, обнаружить не удалось. Возможно, это обусловлено высокой дефектностью кальцита этих проб с изоморфными примесями от 5 до 9 мол. %.

Как следует из описания минерального состава антропогенных накипей, при одних и тех же Р-Т условиях в одних случаях (чаще) отлагается кальцит, а в других — арагонит. По-видимому, химический (примесный) состав вод является основным фактором, определяющим фазовый состав накипей. Сделано предположение о дестабилизирующей роли ионов железа в воде на отложение арагонита; т. е. из безжелезистых вод, как правило, отлагается арагонит, а из железосодержащих кальцит. Важную роль при этом, видимо, должно играть соотношение катионов Ca-Mg-Fe , а также — температурно-кинетические факторы.

2. Техногенные котельные накипи

Проба Лк-1. Отложения из труб водоподогревателя газовой котельной турбогенераторного завода (г. Лысьва, Пермская область). Прочные, плотные, массивные осадки от темно-кремового до коричневого цвета. В НСІ бурно вскипают, раствор желтеет (Fe^{3+}). Строение отложений шестовато-полосчатое: массивные мощные слои светлого кальцита чередуются с тонкими коричневыми слоями, насыщенными примесью соединений железа (гетита). Условия отложения солей: температура 80—90 °С, давление 1—5 атм.

Вода в системе — скважинная, подаваемая из района Каменного Лога (8—10 км к югу от г. Лысьва, в пойме одноименной реки); по техническим условиям ее общая минерализация после системы очистки на ионно-обменных фильтрах — не выше 5000 мг/л. Реально жесткость воды в системе часто бывает даже ниже эксплуатационных требований. Тем не менее, трубки системы водоподогрева диаметром 10 мм полностью забиваются осадками солей примерно за 10 лет, т. е. скорость отложения составляет порядка 0.5 мм/год.

Основные линии на рентгенограмме осадка Лк-1 принадлежат кальциту. Последний характеризуется существенно пониженным значением межплоскостного расстояния d_{104} , равного 3.013 А, т. е. содержание изоморфных примесей в кальците из осадка ЛК-1 составляет порядка 8—10 мол. %. Из

числа изученных кальцитов накипей образец Лк-1 характеризуется самым повышенным содержанием изоморфных примесей.

Пробы КОТ-1-3. Осадки из различных зон котла типа ДЕ котельной дома отдыха «Тургояк».

КОТ-1. Отложения солей на средней (со стороны лаза в котел) линии правой стенки котла. Темно-бурые со стороны примыкания к стенкам и серые почковатые с наружной стороны корки толщиной 1.7—1.8 мм. С учетом того, что эти осадки образовались за 3 года, скорость отложения оценивается в 0.6 мм/год, что сопоставимо со скоростью отложения пробы Лк-1. На поперечном сколе корок отчетливо видно пористо-слоистое строение; массивные с жирноватым блеском более плотные слои кальцита чередуются с рыхло-сложенными сероватыми пепловидного облика слоями, загрязненными гематитом. Корки бурно вскипают в HCl, раствор при этом желтеет (Fe^{3+}). Часть пробы (рыхлая серо-бурая масса) сильно магнитна и состоит из магнетита. На поверхности этой массы выделяются белые налеты брусита. Рентгенографически в составе пробы установлен также серпентин.

КОТ-2. Отложения солей в трубах в среднем ряду по левой стороне котла. Корки из труб серого цвета, толщиной 1.2—1.3 мм. Скорость их отложения составляет порядка 0.4 мм/год. Поверхность примыкания к трубам довольно гладкая, местами с налетами белого нерастворимого в H_2O и HCl минерала брусита. Наружная поверхность корок шероховатая, микрососульчатая. Корки бурно реагируют с HCl, сложены, в основном, кальцитом. Корки в целом немагнитны, хотя содержат в незначительном количестве магнетит. Рентгенографически в составе пробы достоверно установлено также присутствие гематита, серпентина и, вероятно, хлорита.

КОТ-3. Отложения солей с задней стенки котла. Корки толщиной до 2 мм рыже-бурого цвета с налетами белого и бесцветного минерала на поверхности примыкания — брусита. Скорость отложения солей составляет порядка 0.7 мм/год. Наружные поверхности корок неровные, сосульчатобугорчатые. Корки слабо магнитны. Сложены, в основном, кальцитом с примесью магнетита, гематита, брусита и серпентина.

Все три описанные накипи, различающиеся по месту локализации в котле, образовались в сходных условиях — при давлении 10n атм. и температуре порядка 180°C. Они имеют близкий минеральный состав с незначительными вариациями количественного соотношения фаз. Превалирует кальцит, который составляет 80 % состава пробы и более. На рентгенограммах проб интенсивный пик кальцита $d_{104} = 3.031—3.038$ А, что соответствует почти стехиометрическому составу $CaCO_3$. По-видимому, в отмеченных выше условиях (за счет высокого давления) в кальците накипей изоморфные замещения ионов Ca^{2+} на ионы Me^{2+} незначительны; происходит разделение фаз. При этом Mg^{2+} не входит в структуру кальцита, а образует собственные минеральные фазы — брусит, антигорит и хлорит.

Вода в котельную дома отдыха поступает из оз. Тургояк. Предварительно химически она не обрабатывается (изредка подщелачивается); используются лишь фильтры механической очистки. Вода оз. Тургояк характеризуется низким содержанием минеральных солей и растворимых органических веществ. Ее состав в мг/л по данным гидрохимической съемки МГУ 1987 г. [15] следующий: $HCO_3 = 54.9$, $Cl = 9.6$, $SO_4 = 16.7$, $Ca = 18.6$, $Mg = 6.2$, $Na = 5.8$, $K = 2.2$, $pH = 7.2$, $M_{общ} = 114.0$. Данные по катионному составу воды, определенные рентген-флюоресцентным методом в ИМин УрО РАН летом-осенью 1994 г., следующие: $Ca = 15.2—0.8$, $Ti = 0.01—0.03$, $Mn = 0.02—0.96$, $Fe = 1.8—4.6$, $Cu = 0.04—0.2$, $Zn = 0.01—0.08$, $Sr = 0.01—0.02$, $Pb = 0.3$ мг/л. Как видно из приведенных данных, по преобладающим ионам вода относится к устойчивому гидрокарбонатному классу, кальциевой группе, а по соотношению между ионами — к сульфатно-натриевому типу. Сухой остаток воды составляет 96—124 мг/л, а показатель насыщения кислородом — 13.3 %.

Используя приведенные выше данные химического состава воды нами проведено компьютерное моделирование карбонатно-сульфатного равновесия и образования накипей в котле на основе программы «GRIMA» [13]. Ранее данный методический подход успешно применялся для прогноза солеотложения в нефтяных скважинах [12]. Расчеты показывают, что при установленных эксплуатационных параметрах ($T = 180$ °C, $P = 10$ атм.) образуется накипь карбоната кальция в количестве 2.1 мг/л. Варьируя параметры эксплуатации выбираем оптимальные из них. Повышение давления при прочих равных условиях стабилизирует систему по карбонату кальция, но не существенно. Так, при давлении 50 атмосфер все равно образуется карбонат кальция в количестве 1.7 мг/л. Таким образом, изменение давления малоэффективно, да и не реально, поскольку этот параметр должен выдерживаться для каждого типа котла в определенных пределах. Поэтому нами проведены расчеты зависимости количества отлагающегося карбоната кальция от температуры системы вода-пар в котле при заданном давлении $P = 10$ атм. в широком интервале температур от 50 до 200 градусов (в том числе и «холодных», не котловых условий) с тем, чтобы уловить общие закономерности. Для наглядности результаты расчетов представлены в виде графика зависимости количества отлагаю-

щегося кальцита от температуры (рис. 3), на котором видно, что при росте температуры от 42 до 123 °С количество отлагающегося кальцита растет. При дальнейшем повышении температуры осадков становится меньше и при температуре выше 190 °С накипей не образуется. Таким образом, эксплуатация котлового оборудования на данном типе воды и при оптимальных рассчитанных параметрах $T = 190$ °С, $P = 10$ атм. возможна практически без накипеобразования. Подобные расчеты можно провести для других теплоэнергетических объектов.

Для всех описанных выше проб техногенных котловых кальцитовых накипей сигналов ЭПР и люминесценции от ионов Mn^{2+} нам наблюдать не удалось. Можно высказать ряд предположений для объяснения установленного эмпирического факта. Так, в накипях КОТ-1, 2, 3 сигналов нет, по-видимому, из-за достаточно низкого содержания изоморфных примесей в структуре кальцита, в том числе и ионов Mn^{2+} . Напротив, отсутствие сигналов у кальцита Лк-1 обусловлено его высокой дефектностью; из числа изученных проб он содержит максимальное (до 10 мол. %) количество изоморфных примесей; в пробе выделяется также самостоятельная железосодержащая фаза — гетит. Чисто качественно можно сказать, что общий тренд АВ на рис. 1 начинается с образцов КОТ-1, 2, 3 и заканчивается кальцитом Лк-1.

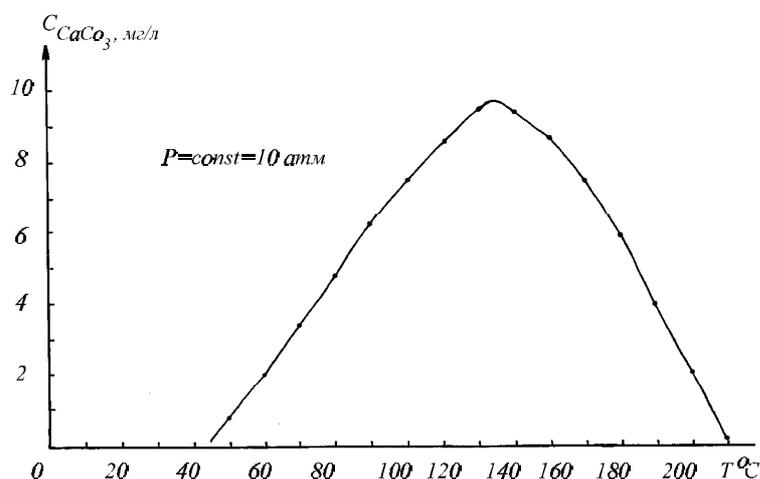


Рис. 3. Зависимость количества отлагающегося из воды озера Тургояк карбоната кальция (кальцита) от температуры воды (пара) при заданном постоянном давлении 10 атм

3. Техногенный травертин

Проба Г-1. Травертин образовался на Гаурдакском серном месторождении в Туркменистане при аварии — порыве паропровода, закачивающего перегретый пар в скважины для расплавления серы. При охлаждении пара образовалась вода, которая текла по саю (оврагу) и отлагала полосчатый (с чередованием белых и темно-серых до черного цвета полос) травертин на протяжении около 1 км вниз по саю. Условия отложения: температура 80—100°С, давление 1 атм; срок накопления — несколько дней.

По ИКС и рентгенограмме травертин сложен кальцитом с $d_{104} = 3.023$ А, что отвечает примерно 4 мол. % примесей. Установлено, что параметры спектров примесных ионов Mn^{2+} в пробе Г-1 качественно не отличаются от таковых в геогенных карбонатах: точка, соответствующая пробе Г-1, расположена на рис. 1 в поле II в рамках основного тренда геогенных кальцитов. Дефектность кальцита Г-1 соответствует среднему уровню, типичному для малоизмененных геогенных осадочных карбонатов. На рис. 1 техногенный травертин занимает промежуточное положение между окрашенными и неокрашенными антропогенными накипями.

Выводы

Комплексом минералогических и спектроскопических методов изучен необычный для классической минералогии объект — котельные накипи и сопутствующие им техногенные образования; проведено их сравнение с антропогенными накипями из бытовых водонагревательных приборов и с техногенным травертином. С учетом литературных данных и оригинальных исследований составлен список минеральных фаз из теплоэнергетического оборудования из 50 наименований. Главной составной частью накипей является кальцит. Установлено, что карбонаты бытовых (антропогенных) накипей, образующихся при нормальном давлении, характеризуются стандартными для гео-

генных карбонатов спектрами ЭПР и люминесценции примесных ионов Mn^{2+} ; по значениям параметров спектров они могут быть отнесены к классу низко- и среднедефектных; по ряду параметров близки геогенным осадочным карбонатам и техногенным солям из нефтепромыслового оборудования, а также, вероятно, травертинам; аналогичны гидротермальным геогенным образованиям, формирующимся из вскипающих растворов. Сделано предположение, что фактором, способствующим образованию арагонита в составе антропогенных накипей, является отсутствие в воде ионов железа. Обнаружены различия в спектроскопических параметрах окрашенных и неокрашенных антропогенных накипей. Техногенный травертин по спектроскопическим параметрам занимает промежуточное положение между этими разностями накипей. В котельных накипях сигналов ЭПР и люминесценции от ионов Mn^{2+} не наблюдалось, что, по-видимому, объясняется чистотой слагающего их кальцита, отсутствием в нем изоморфных примесей, вхождение которых в его структуру при больших давлениях невозможно или затруднительно.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарности всем, без чьей помощи невозможно было бы выполнение настоящей работы — сотрудникам ТЭЦ, котельных, химлабораторий И. Б. и Т. М. Генераловым, В. А. Носикову, Н. И. Маликовой, Ю. И. Пастухову, В. В. Соловьеву, Р. М. Юнусову, Н. А. Петрову, Т. А. Затеевой, Л. П. Семенухе, Ю. В. Самарину, А. В. Рочеву, П. В. Хворову за предоставление информации, образцов накипей и травертина; сотрудникам лаборатории КМИМ Т. М. Рябухиной за съемку рентгенограмм, Л. П. Арзамасцевой и С. В. Батурову за получение ИК-спектров, сотруднице лаборатории радиогеологии ИГГ УрО РАН Т. Ю. Ивониной за исследование люминесцентных свойств; Н. В. Паршиной за техническую помощь и подготовку иллюстраций к публикации; а также заведующему лабораторией минералогии техногенеза, доктору геолого-минералогических наук Б. В. Чеснокову и администрации Института минералогии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-05-64532).

Литература

1. Берг Л. Г., Кот А. А. Физико-химическое исследование фазового состава накипей солеотложений термографическим методом // Внутрикотловые физико-химические процессы и водный режим котлов высокого давления. М., Л.: Госэнергоиздат, 1951. С. 88—94.
2. Бокий Г. Б. Кристаллооптический анализ и его применение для исследования накипей // Там же. С. 98—103.
3. Васильев Е. К., Васильева Н. П. Рентгенографический определитель карбонатов. Новосибирск: Наука, 1980. 144 с.
4. Вотяков С. Л., Краснобаев А. А., Крохалев В. Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993. 236 с.
5. Вотяков С. Л., Потапов С. С., Борисов Д. Р., Краснобаев А. А. Спектроскопические свойства техногенных карбонатов из нефтепромыслового оборудования // Уральский минералогический сборник, № 5, 1995. Миасс: ИМин УрО РАН. С. 66—81.
6. Вотяков С. Л., Краснобаев А. А. Спектроскопическая типизация карбонатов // ДАН, 1997, том 355, № 1. С. 88—90.
7. Деев И. Т., Рассонская И. С., Хлапова А. Н. Исследование фазового состава котельных накипей и шламов // Внутрикотловые физико-химические процессы. М.: Госэнергоиздат, 1957. С. 251—260.
8. Деев И. Т. Характер и интенсивность образования накипей в котле с принудительной циркуляцией // Там же. С. 261—263.
9. Йовчев М. П. Коррозия теплоэнергетического и ядерно-энергетического оборудования. Пер. с болг. М.: Энергоатомиздат, 1988. 222 с.
10. Клещева Т. А. Пока сотрудничества не получается... // Миасский рабочий, № 84—85, 1996.
11. Кузнецов В. Г., Хлапова А. Н. Фазовый анализ котельных накипей с помощью рентгеновских лучей // Внутрикотловые физико-химические процессы и водный режим котлов высокого давления. М., Л.: Госэнергоиздат, 1951. С. 88—94.
12. Потапов С. С. К проблеме солеотложения в нефтепромысловом оборудовании «ЛУКойл-Когалымнефтегаз» // Уральский минералогический сборник, № 7, 1997. Миасс: ИМин УрО РАН. С. 233—249.
13. Седлецкий В. И., Семенов Г. А., Холодный Д. Э., Шиф А. И. Минералого-геохимические особенности образования травертинов месторождений минеральных вод Северного Кавказа //

Проблемы геологии Тюменской области и сопредельных регионов. Тюмень: ТИИ, 1991. С. 125—134.

14. *Стырикович М. А., Резников М. И.* Методы экспериментального изучения внутрикотловых процессов. Л.: Госэнергоиздат, 1961. 311 с. 15. *Ткачев В. А. и др.* Экология озера Тургояк. Отчет о НИР. Миасс: ИГЗ УрО РАН, 1994 г. 124 с.

16. *Хлапова А. Н., Кузнецов В. Г.* Рентгенографический качественный фазовый анализ котельных накипей. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 116 с.

17. *Хлапова А. Н.* К вопросу о природе твердых отложений в промышленных паровых котлах и турбинах // Внутрикотловые физико-химические процессы. М.: Госэнергоиздат, 1957. С. 264—280.

18. *Худяков Б. П.* Причины образования минералов в осложненных участках труб нефтяных скважин и паровых котлов // Минералы и минеральное сырье горно-промышленных районов Урала. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. С. 110—117.

19. *Эренбург Б. Г.* О некоторых искусственных смешанных карбонатах структурного типа кальцита // ЖСХ, 1961, том 2, № 2. С. 212.

20. *Doval M., Galan E.* Aplicacion dela difraccion de rayos X al estudio dela composition quimica de carbonatos romboedricos naturales // Boll. Soc.esp. ceram y viadro, 1976, vol. 15, № 1. P. 27—30.

21. *Goldsmith J. R., Graf D. L.* The system CaO-MnO-CO₂: solid solution and decomposition relations // Geochim and Cosmochim Acta, 1957, vol. 11, № 4. P. 310—334.