

*ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ*

УДК 628

*А. Д. ВОРОБЬЕВ, О. Б. ДОРМЕШКИН, Ю. В. МАТРУНЧИК, Н. П. КРУТЬКО*

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

В процессах водоподготовки охлаждающих водооборотных циклов в настоящее время широко применяются стабилизационные методы, основанные на использовании ингибиторов солеотложений, препятствующих выделению твердой фазы из пересыщенных растворов карбонатов кальция [1, 2]. К наиболее эффективным и распространенным ингибиторам относятся органические соединения фосфора. Ингибирующее действие органофосфатов определяется их адсорбцией на активных центрах микроразрадышей кристаллов, тормозящей или предотвращающей образование кристаллов в пересыщенном растворе. В данном случае ингибирование процесса солеотложений основано на явлении порогового или субстехиометрического эффекта, когда раствор находится в пересыщенном состоянии без образования осадка [2, 3].

Органические и минеральные кислоты используются для очистки оборудования от карбонатных отложений. Кислоты взаимодействуют с карбонатами кальция и магния, превращая их в водорастворимые соли – ацетаты или хлориды, а выделяющийся углекислый газ разрушает плотный слой накипи и делает его рыхлым. Органические кислоты (адипиновая, янтарная, лимонная и др.), в отличие от более сильных минеральных кислот, не взаимодействуют с металлом и химически менее агрессивны [2, 3]. Применение органических кислот эффективно только при их высоком содержании в системе, в области стехиометрического взаимодействия, комплексообразования кислотных групп с ионами кальция.

Анализ литературных данных позволяет предположить, что сочетание механизмов порогового эффекта и комплексообразования может оказать положительное влияние на ингибирование солеотложений. В связи с вышеизложенным цель данной работы – исследование влияния органических фосфатов, карбонатов и их смесей на образование и свойства кристаллических осадков карбоната кальция.

**Экспериментальная часть.** Осаждение карбонатов проводили при постоянном соотношении  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ , равном 3,7. В экспериментах использовали 1 М водные растворы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaHCO}_3$  и 0,1 М раствор  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , приготовленные из солей  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  квалификации ч. д. а. Суммарная концентрация ионов Ca и Mg в растворе составляла 0,1 моль/л. Величину pH раствора (8,5) регулировали 0,1 М раствором гидроксида натрия. Смесь солей перемешивали, нагревали и термостатировали ( $80 \pm 5$  °С, 3 ч), затем образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили при комнатной температуре. Аминотриметилфосфоновую (АТМР) и адипиновую (АК) кислоты использовали в виде водных растворов, добавляя в растворы хлоридов кальция и магния в количестве, обеспечивающем заданную концентрацию.

Запись дифрактограмм осуществляли при помощи дифрактометра D8 Advance Bruker AXS. Идентификацию кристаллических фаз полученных осадков проводили с использованием программного пакета «WinXrow» и базы рентгенографических порошковых стандартов «JCPDF2». Поверхность и структуру образцов карбонатных осадков исследовали на сканирующем электронном микроскопе с низковакуумным режимом работы JSM-5610 6 LV (Япония) при определенном увеличении.

Исследование эффективности ингибирующего действия фосфорорганических, карбоновых кислот и их смесей проводили на установке «РМАС SCL-30P-2А» (Великобритания), моделирующей процессы осадкообразования в динамических условиях. В установке растворы солей заданной концентрации нагнетаются в капилляр прибора при постоянном объеме и расходе. После смешивания и нагревания растворов до 80 °С на внутренних стенках капилляра происходит образование осадка карбоната кальция, что вызывает рост давления в капилляре. В качестве характеристики эффективности ингибирования осадкообразования использовали относительный показатель – время ( $\tau$ , мин), в течение которого образуется слой накипи в капилляре, приводящий к увеличению дифференциального давления от нуля до определенной величины, аналогичной для всех экспериментов (2 psi). Скорость подачи растворов, жесткость воды, температура в течение эксперимента оставались постоянными.

Для измерения размера частиц использовали фотометрический седиментометр ФСХ-4. После автоматической обработки результаты измерений представлялись в виде интегрального и дифференциального распределений частиц дисперсии по их диаметрам (среднеарифметический или средневзвешенный, среднеквадратичный, среднегармонический и медианный, соответствующий содержанию 50 % частиц на кривой интегрального распределения).

**Результаты и их обсуждение.** Известно, что при кристаллизации карбоната кальция из пересыщенных растворов в нормальных условиях образуется кристаллический осадок, состоящий преимущественно из кальцита и ватерита, в котором со временем происходит перекристалли-

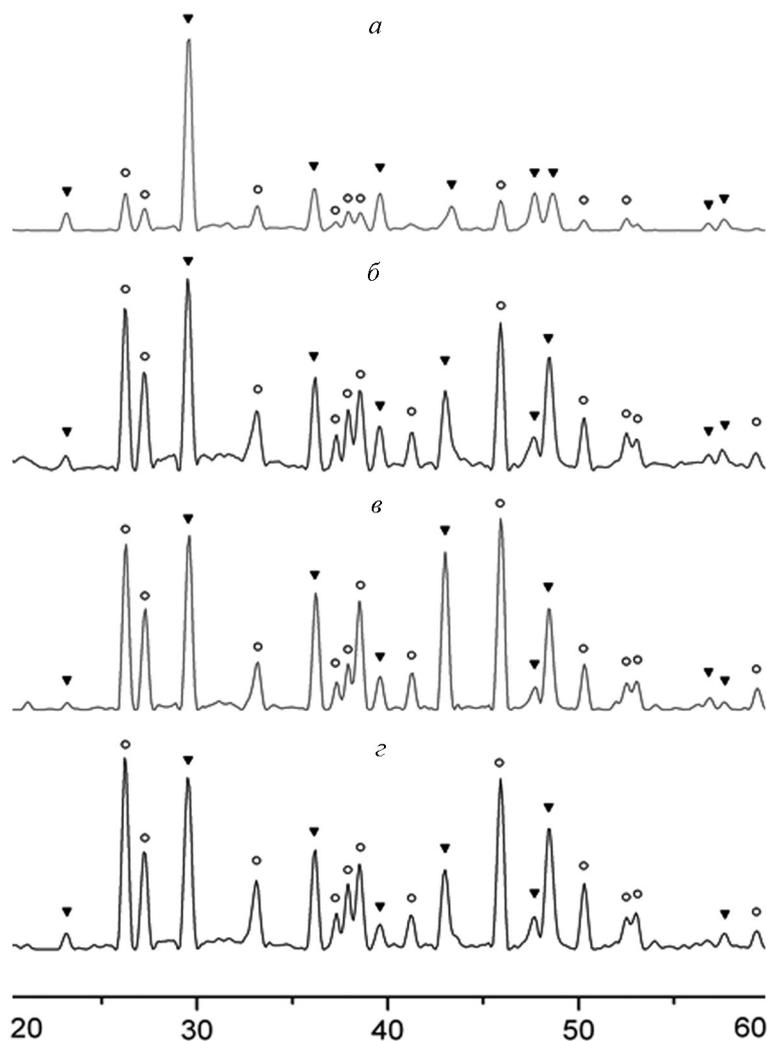


Рис. 1. Рентгенограммы кристаллического осадка в отсутствие добавок (а), в присутствии АТМР (0,02 мг/л) (б), АК (0,4 мг/л) (в) и смеси АТМР(0,02 мг/л) с АК (0,4 мг/л) (г). Условия обозначения: ▼ – кальцит; ○ – арагонит

ция ватерита в кальцит, являющийся наиболее стабильной полиморфной модификацией карбоната кальция. При повышенных температурах (70–80 °С) вместо ватерита формируется, как правило, арагонит, который постепенно также переходит в более стабильную фазу – кальцит [4, 5]. Кальцит и арагонит имеют один и тот же состав, однако различная структура и распределение атомов является причиной более высокой растворимости арагонита в воде по сравнению с кальцитом. У кристаллов арагонита в связи с более низким значением свободной поверхностной энергии в сравнении с кальцитом уменьшается адгезия к материалу теплообменной поверхности и взаимодействие кристаллов между собой [5, 6].

Согласно данным РФА (рис. 1), пространственная структура кристаллического осадка карбоната кальция без добавок обогащена кальцитом. Фазовый состав осадка, полученного в присутствии адипиновой кислоты и органофосфата, характеризуется более высоким содержанием арагонита по сравнению с осадком, полученным в аналогичных условиях без добавок.

Как видно из табл. 1, в присутствии АТМР и адипиновой кислоты содержание арагонита увеличивается соответственно в 2 и 1,3 раза по сравнению с системой без добавок. Смесь органофосфата и кислоты приводит к повышению содержания арагонита в 2,7 раза.

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав карбоната кальция в присутствии органических добавок

Концентрация органических добавок	Соотношение фаз арагонит/кальцит
–	0,6:1
Адипиновая кислота(0,4 мг/л)	0,8:1
АТМР(0,02 мг/л)	1,2:1
Смесь АТМР (0,02 мг/л) с АК (0,4 мг/л)	1,6:1

Результаты РФА свидетельствуют о том, что присутствие органических добавок при кристаллизации карбоната кальция оказывает существенное влияние на полиморфный состав карбоната кальция, т. е. состав кристаллизационной среды контролирует процесс распределения атомов в структуре карбонатных кристаллов.

Наличие карбонатной группы играет существенную роль при формировании кристаллической структуры, поскольку степень искажения карбонатного иона чувствительна к локальному окружению. Согласно [6, 7], в неискаженной  $(\text{CO}_3)^{2-}$  группе все связи С–О эквивалентны, но взаимодействие карбонатной группы с окружающими атомами нарушает эквивалентность связей С–О и является причиной ростовой диссимметризации кристаллов. Арагонит по сравнению с кальцитом имеет более сложную кристаллическую структуру, координационное число Са в данной модификации повышается, что приводит к увеличению расстояния между ионами, уменьшению энергии кристаллической решетки, ее ростовой диссимметризации и, как следствие, изменению фазового состава карбоната кальция.

Электронно-микроскопические исследования таких образцов, результаты которых представлены на рис. 2, подтверждают данные РФА о полиморфности карбоната кальция: в системах с АТМР и АК в осадке присутствуют вытянутые игольчатые кристаллы арагонита, а кубические кристаллы с правильными гранями, в отличие от варианта без добавок, практически отсутствуют. В образце, полученном в присутствии смеси АТМР с АК, игольчатые кристаллы арагонита заметно крупнее, чем в системах с отдельными компонентами.

Как показали наши исследования на установке РМАС, зависимость  $\tau$  от концентрации АТМР резко возрастает в интервале концентраций от 0 до 0,02 мг/л, практически не меняется при концентрации выше 0,05 мг/л. При введении АТМР интервал времени ( $\tau$ ) до скачкообразного изменения давления в капилляре лабораторной установки увеличивается в 1,7 раза по сравнению с системой без добавок.

Адипиновая кислота при концентрации в системе до 0,1 мг/л практически не влияет на скорость образования осадка в капилляре и только при концентрациях выше 0,3 мг/л, в 15 раз превышающей концентрацию АТМР, показатель  $\tau$  увеличивается в 1,1 раза. Эффективность инги-



Рис. 2. Фотографии осадка ( $\times 500$  раз), полученного в отсутствие добавок (а), в присутствии АТМР (0,02 мг/л) (б), АК (0,4 мг/л) (в) и смеси АТМР (0,02 мг/л) с АК (0,4 мг/л) (г)

бирующего действия АТМР по данным, полученным на установке РМАС, значительно выше по сравнению с АК. Для исследования осадка методами РФА и электронной сканирующей микроскопии использовали концентрации АТМР и АК 0,02 и 0,4 мг/л соответственно.

Аналогичное содержание АТМР и АК использовалось в бинарных смесях в крайних точках диаграммы, приведенной на рис. 3. Можно предположить, что добавление АТМР к адипиновой кислоте должно привести к увеличению  $\tau$  по аддитивной прямой на рис. 3. Однако введение в систему бинарной смеси органофосфата и кислоты приводит к синергетическому эффекту и увеличению  $\tau$  в 3,6 и 6 раз по сравнению с отдельными компонентами соответственно.

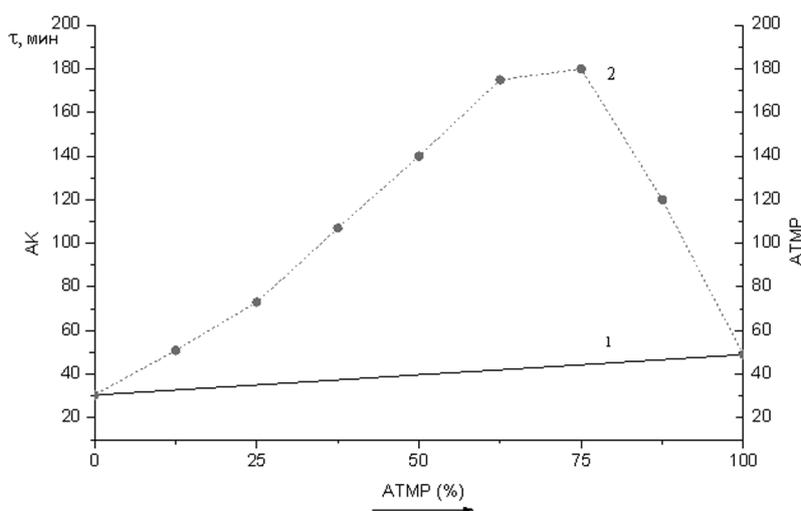


Рис. 3. Зависимость эффективности ингибирующего действия от состава смеси АТМР с АК: 1 – прямая аддитивности; 2 – экспериментальные данные

Как показали исследования, синергизм ингибирующего действия наблюдается и для других дикарбоновых кислот: щавелевой, янтарной и глутаровой. Влияние карбоксилсодержащих соединений на ингибирующую способность органофосфатов и размер кристаллов можно объяснить понижением степени пересыщения растворов за счет связывания ионов кальция и магния карбоксильными группами кислоты с образованием растворимых комплексов, что приводит к увеличению критического радиуса зародышей кристаллов. Кроме того, известна роль [4] карбоксильных групп, хемосорбционно замещающих карбонатные ионы, что обуславливает ингибирование перекристаллизации арагонита в кальцит.

Наиболее выраженный синергизм ингибирующего действия для смеси АТМР с адипиновой кислотой по сравнению со щавелевой, янтарной и глутаровой, вероятно, объясняется особенностями строения молекул АК, а именно более высоким содержанием метиленовых групп, ослаблением взаимного влияния карбоксильных групп и, как следствие, расширением их функциональных возможностей в качестве лигандов. Согласно [8], семичленные хелатные циклы, образующиеся именно при взаимодействии адипиновой кислоты с ионами кальция, являются наиболее стабильными.

Как следует из табл. 2, размер частиц дисперсии карбоната кальция, полученной в аналогичных условиях и при одинаковой концентрации (0,4 мг/л) карбоновых кислот, больше, чем в дисперсии без добавок. Изменение размеров частиц можно объяснить понижением степени пересыщения растворов за счет комплексообразования кислот с ионами кальция, что препятствует образованию кристаллов.

Т а б л и ц а 2. Размеры частиц карбонатных осадков, полученных в присутствии карбоновых кислот

Карбоновая кислота	Диаметр частиц, мкм			
	среднеарифметический	среднеквадратический	среднегармонический	медианный
Без добавок	15,2	18,2	9,1	12,4
Адипиновая $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	17,3	20,1	11,5	14,6
Глутаровая $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	17,0	19,2	10,3	13,7
Янтарная $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	16,6	19,0	10,1	13,3
Щавелевая $\text{HOOC}-\text{COOH}$	15,6	18,8	9,9	12,9

При таком механизме образование комплексов со всеми ионами раствора не является обязательным условием ограничения роста кристаллов, поскольку присутствующие в системе фосфонат-ионы блокируют небольшие зародыши на начальном этапе образования кристаллов. Зародыши кристаллов, не достигшие критического размера, растворяются, а превысившие критический размер меняют кристаллическую структуру в процессе роста. Стабилизация таких систем может осуществляться за счет образования дополнительных внутри- и межмолекулярных водородных связей. Молекулы кристаллизационной воды, образуя прочные водородные связи с карбоксилсодержащими группами, связывают их в соединения слоистой структуры [6, 7].

Таким образом, установлено, что в смеси органофосфата и карбоновой кислоты последняя выступает в роли хелатообразующего ингибитора, задерживающего осаждение или рост солевых отложений до определенного ограниченного уровня пересыщения, а фосфонат действует в качестве порогового ингибитора, блокирующего центры кристаллизации и повышающего уровень критического пересыщения в системе.

С использованием экспериментальной установки, моделирующей работу охлаждающих водооборотных систем, показано, что при совместном введении данных ингибиторов в систему проявляется синергетический эффект, позволяющий увеличить продолжительность ингибирования в 3,6–6 раз.

Полученные результаты имеют высокую практическую и экологическую значимость, поскольку позволяют увеличить эффективность обработки водооборотных систем ингибиторами, снизить расход дорогостоящего импортируемого компонента (АТМР) и потребление воды, а также уменьшить количество фосфорсодержащих веществ, сбрасываемых в окружающую среду.

## Литература

1. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка. М.: МГУ, 1996. С. 606.
2. Drew Chem. Co. Principles of industrial water treatment, Boonton, NJ, 1994. P. 113.
3. Tang Y. et al. // Desalination. 2008. N 228. P. 55–60.
4. Ридер Р. Дж. Карбонаты: минералогия и химия. М.: Мир, 1987.
5. Ogino T., Suzuki T., Sawada K. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1987. N 51. P. 2757–2767.
6. Штукенберг А. Г. Формирование пространственных неоднородностей в распределении изоморфных компонентов при кристаллизации твердых растворов: дис. ... д-ра. геол.-минерал. наук. СПб.: СПбГУ, 2009.
7. Vagenas N. V., Gatsouli A., Kontoyannis C. G. // Talanta. 2003. Vol. 59. P. 831–836.
8. Taylor J. J., Sigmund W. M. // J. of Coll. and Interf. Sci. 2010. N 341. P. 298–302.

*A. D. VOROBIOV, O. B. DORMESHKIN, Yu. V. MATRUNCHIK, N. P. KRUT'KO*

### **CALCIUM CARBONATE CRYSTALLIZATION IN PRESENCE OF ORGANIC PHOSPHATES AND CARBOXYLIC ACIDS**

#### **Summary**

The effect of organophosphorus compounds and carboxylic acids on the formation of calcium carbonate in supersaturated conditions has been investigated. Introduction of these compounds together results in a synergism effect, reducing deposit formation rate in 3,6-6 times due to a combination of inhibitory action of organophosphorus compounds and carboxylic acids.