

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК [546.41'264 + 546.46'264] : 542.655.05

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-377-384>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

**И. В. Шестак, А. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко, Е. В. Воробьева, Е. В. Лаевская,
М. А. Астахова**

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ПОЛИАКРИЛАТОМ НАТРИЯ

Аннотация. Известно, что при использовании воды в технологических целях, в частности, в системах оборотного водоснабжения предприятий в качестве охлаждающей жидкости в процессе постоянного нагревания и охлаждения происходит образование нерастворимых осадков, чаще всего карбонатов кальция, на стенках теплообменников, что приводит к большому количеству проблем, вплоть до остановок производства для очистки оборудования. Для предотвращения образования отложений необходимо применять ингибиторы осадкообразования. В работе в качестве ингибитора осадкообразования исследовали полиакрилат натрия. Изучен состав, морфология, ИК-спектры осадка карбоната кальция, полученного в отсутствие и в присутствии полиакрилата натрия. Установлено, что влияние полиакрилата натрия на механизм кристаллизации карбонатного осадка зависит от pH исходного раствора. Результаты ИК-спектроскопии, РФА и снимки, полученные электронной микроскопией, свидетельствуют об участии молекул полимера в формировании кристаллической структуры карбонатного осадка.

Ключевые слова: осадкообразование, ингибиторы отложений, водорастворимые полимеры, системы оборотного водоснабжения

Для цитирования. Ингибирование процесса кристаллизации карбонатов кальция и магния полиакрилатом натрия / И. В. Шестак // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, №3. – С. 377–384. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-377-384>

I. V. Shestak, A. D. Vorobiev, D. V. Cherednichenko, E. V. Vorobyova, E. V. Laevskaya, M. A. Astakhova

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

INHIBITION OF CALCIUM AND MAGNESIUM CARBONATE CRYSTALLIZATION WITH SODIUM POLYACRYLATE

Abstract. It is known that when water are used for technological purposes, in circulating water supply systems of enterprises as a coolant during continuous heating and cooling, the formation of insoluble precipitates, most often calcium carbonates, occurs on the walls of heat exchangers, which leads to a large number of problems, even production can be stopped for cleaning equipment. To prevent the formation of salts, it is necessary to use precipitation inhibitors. Sodium polyacrylate was investigated as a precipitation inhibitor. The composition, morphology and IR spectra of calcium carbonate precipitate obtained in the absence and in the presence of sodium polyacrylate were studied. It was established that the effect of sodium polyacrylate on the mechanism of crystallization of carbonate sediment depends on the pH of the initial solution. The results of IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis and images obtained by electron microscopy indicate the participation of polymer molecules in the formation of the crystalline structure of the carbonate precipitate.

Keywords: precipitation, precipitation inhibitors, water-soluble polymers, circulating water supply systems

For citation. Shestak I. V., Vorobiev A. D., Cherednichenko D. V., Vorobyova E. V., Laevskaya E. V., Astakhova M. A. Inhibition of calcium and magnesium carbonate crystallization with sodium polyacrylate. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 377–384 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-377-384>

Введение. Образование минеральных отложений в оборотных охлаждающих системах предприятий химической, нефтехимической, энергетической отраслей является следствием кристаллизации солей из пересыщенных растворов. Согласно мнению ряда авторов [1–3], пересыщенный раствор представляет собой ультрамикрорегетогенную систему (промежуточное состояние между истинным и коллоидным раствором), в объеме которой непрерывно происходит образование и распад микрородоышей кристаллической фазы. Движущей силой их образования является величина пересыщения, определяемая как разность между текущей и равновесной концентрацией.

В ходе самопроизвольного осаждения карбоната кальция из пересыщенных растворов скорость роста кристаллов оказывает влияние на кристаллическую структуру. Для регулирования роста кристаллов карбонатов используют соединения, ингибирующие кристаллизацию, влияющие на кристаллическую структуру осадка солей.

В настоящее время в качестве ингибиторов часто используют фосфонаты (соли фосфоновых кислот), механизм действия которых основан на явлении «порогового» (или субстехиометрического) эффекта, характеризующего способность данных соединений задерживать (ингибировать) выделение твердой фазы из пересыщенных растворов карбоната кальция при очень низком содержании их в системе. Сорбируясь на зародышевых центрах кристаллизации и искажая кристаллическую решетку карбоната кальция, фосфонаты препятствуют росту и агломерации кристаллов. В присутствии указанных соединений растворы даже при очень высокой степени пересыщения могут длительное время находиться в стабильном состоянии [4–6]. Несмотря на высокую эффективность фосфонатов, их использование нередко приводит к отрицательным последствиям (образование осадка в теплообменном оборудовании), что обусловлено сложной зависимостью процесса ингибирования от мольного соотношения ингибитора и осадкообразующих катионов. Существенным препятствием для использования фосфонатов является их негативное влияние на биологическое состояние природных водотоков (эвтрофикация), куда они попадают с водой, сбрасываемой из систем оборотного водоснабжения. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых эффективных и экологически безопасных реагентов-ингибиторов.

В последние годы интерес исследователей вызывают карбоксилсодержащие полимеры, в частности соли полиакриловой кислоты (полиакрилаты) [7, 8]. В литературе недостаточно сведений о механизме их ингибирующего действия, поведении в условиях оборотных охлаждающих систем и влиянии на водно-химическое состояние и свойства циркулирующей воды. Целенаправленное регулирование водно-химического состояния оборотных систем с использованием высокоэффективных и экологически безопасных ингибиторов осадкообразования позволит сократить потребление воды и решить ряд технологических проблем.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования влияния кристаллизации полиакрилата натрия на процесс кристаллизации карбонатов кальция и магния в щелочном растворе при различных значениях pH и повышенной температуре.

Экспериментальная часть. В экспериментах использовали 1 М водные растворы CaCl_2 и NaHCO_3 и 0,1 М раствор $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, приготовленные из солей квалификации ч.д.а. Суммарная концентрация ионов кальция и магния в растворе составляла 0,1 моль/л. Осаждение карбонатов проводили при постоянном соотношении $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, равном 3,7. Величину pH раствора регулировали введением растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Смесь солей перемешивали, нагревали и термостатировали (80 ± 5 °С, 3 ч), затем образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили при комнатной температуре. Полиакрилат натрия (ПА, молекулярная масса 5100, Aldrich) использовали в виде водного раствора, добавляя в растворы хлоридов кальция и магния в количестве, обеспечивающем их содержание в системе 0,1 мг/дм³.

Запись дифрактограмм осуществляли при помощи дифрактометра «Дрон-2» с использованием CuK_α излучения (40 КВт при скорости записи 5 град/мин). Первичную обработку дифрактограмм проводили при помощи программного пакета «WinXrow» и базы рентгенографических порошковых стандартов «JCPDS PDF2», количественное содержание идентифицированных фаз определяли с использованием программы бесстандартного количественного анализа многофазных порошковых образцов «Quan», входящих в состав программного продукта «WinXrow».

ИК-спектры поглощения образцов были сняты на инфракрасном Фурье спектрометре «Protégé 460» фирмы Nicolet в КВт с разрешением 4 см⁻¹, накоплением 128. Разделение спектрального профиля на индивидуальные полосы (Фурье-деконволюция) и математическое разложение перекрытых спектральных кривых на лоренцевы компоненты проводили с помощью программного обеспечения OMNIC и Origin 7.5. Оптимизацию параметров разложенных индивидуальных полос при фиксированном положении их максимумов проводили с использованием коэффициента корреляции R^2 , позволяющего судить о допустимой степени точности.

Поверхность и структуру образцов карбонатных осадков исследовали на сканирующем электронном микроскопе с низковакуумным режимом работы JSM-5610 6 LV (Япония) при определенном увеличении.

Результаты исследований и их обсуждение. Ранее было показано, что в процессе кристаллизации карбоната кальция при повышенной температуре (80 °С) в присутствии ионов магния основными полиморфными модификациями карбоната кальция являются магнезиальный кальцит и арагонит [9]. Полиморфный состав карбоната кальция, осажденного в присутствии ионов магния, обусловлен способностью магния взаимодействовать с отрицательно заряженными участками поверхности образующихся кристаллов, изоморфно замещать кальций в его кристаллической решетке с образованием магнезиального кальцита. Влияние магния проявляется в изоморфном замещении ионов Ca^{2+} в гексагональной кристаллической решетке кальцита на магний, что приводит к изменению скорости роста и формы кристаллов. Термодинамическая стабильность магнезиального кальцита определяется соотношением ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} и при определенных условиях способствует осаждению арагонита как наиболее стабильной фазы [10].

Согласно данным РФА, приведенным в табл. 1, пространственная структура кристаллического осадка карбоната кальция и магния обогащена арагонитом при значениях pH 7,5 и 8,5, а повышение pH до 9,5 приводит к уменьшению его содержания. Это обусловлено тем, что при увеличении значения pH возрастает содержание карбонат-ионов в растворе вследствие диссоциации ионов HCO_3^- и более высокой скорости кристаллизации карбонатов по сравнению с бикарбонатами. По мере повышения значения pH и с увеличением концентрации карбонат-ионов соотношение $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ приближается к стехиометрическому, соответственно скорость зародышеобразования увеличивается, а скорость роста кристаллов снижается, что проявляется в изменении формы и размеров кристаллических частиц. Аналогичная тенденция к снижению количества фазы арагонита и соответственно увеличению магнезиального кальцита наблюдается в присутствии полиакрилата натрия. По данным РФА (табл. 1), при pH 7,5 введение ПА практически не влияет на содержание фазы магнезиального кальцита, однако приводит к снижению количества арагонита в 1,5 раза.

При pH 8,5 содержание арагонита в образцах, осажденных в растворе с полимером, уменьшается в 2,6 раза. В случае pH раствора 9,5 количество арагонита в осадках практически одинаково. При кристаллизации из растворов процессы распределения атомов в структуре карбонатных кристаллов контролируются составом кристаллизационной среды, а их внутреннее строение отражает особенности зарождения и роста в соответствии с законами ростовой анатомии [2, 11]. Наличие карбонатной группы играет существенную роль при формировании кристаллической структуры, поскольку степень искажения карбонатного иона чувствительна к локальному окружению. Геометрически и энергетически неэквивалентное распределение атомов на поверхности кристаллов в процессе их роста является причиной ростовой диссимметризации.

Согласно [3, 11], в неискаженной CO_3^{2-} -группе все связи С—О эквивалентны, тогда как при взаимодействии кислородных атомов карбонатной группы с окружающими их атомами эквивалентность связей С—О и симметрия карбонатной группы нарушаются. Отличие симметрии карбонатной группы, связанной с другими группами или ионом металла, от несвязанного карбонатного иона находит отражение в положении колебательных частот иона CO_3^{2-} в ИК-спектрах соединений [12–14].

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав кристаллов карбоната кальция и магния (%) в зависимости от pH раствора и присутствия полиакрилата натрия

Table 1. The phase composition of crystals of calcium and magnesium carbonate (%) depending on the pH of the solution and the presence of sodium polyacrylate

Полимер (0,1 мг/л)	Фазовый состав карбоната кальция и магния (%)				
	CaCO_3 арAGONIT	CaCO_3 ватерит	$(\text{CaMg})\text{CO}_3$ магнези- альный кальцит	MgO пери- клаз	$\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ $\cdot \text{H}_2\text{O}$
pH 7,5					
Без полимера	68	–	32	–	–
ПА	45	–	34	21	–
pH 8,5					
Без добавок	52	–	31	17	–
ПА	20	–	80	–	–
pH 9,5					
Без добавок	17	–	79	–	4
ПА	18	18	64	–	–

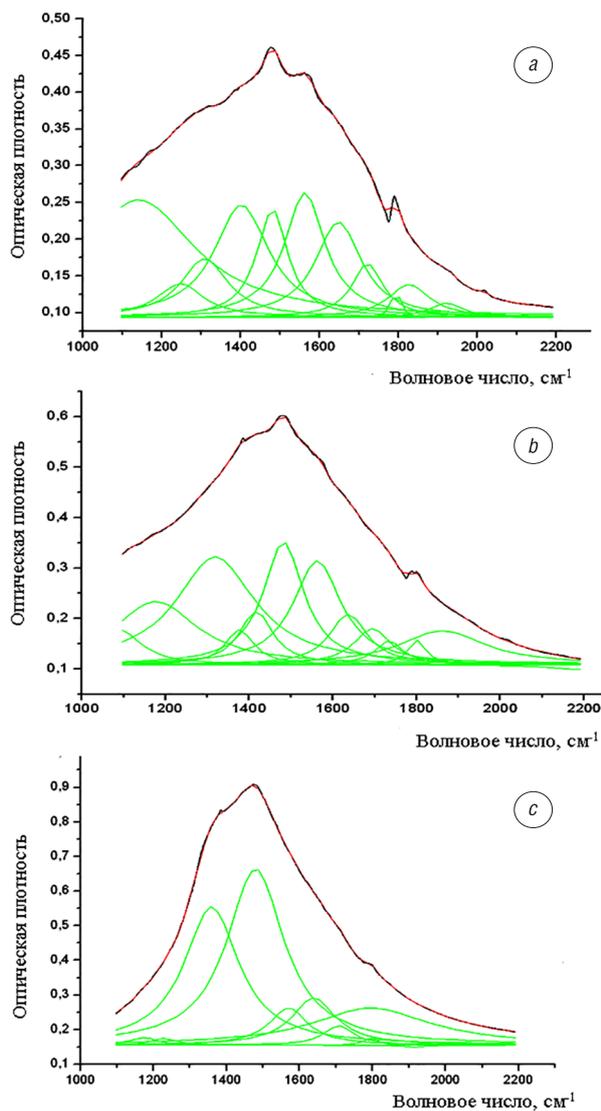


Рис. 1. Спектральные модели карбонатов, полученных в присутствии ПА, pH: *a* – 7,5; *b* – 8,5; *c* – 9,5

Fig. 1. Spectral models of carbonates obtained in the presence of PA, pH: *a* – 7,5; *b* – 8,5; *c* – 9,5

Т а б л и ц а 2. Характеристики спектрального профиля области поглощения 2200–1000 см⁻¹ (число лоренцевых компонент *n* и значения коэффициента корреляции *R*)

Table 2. Characteristics of the spectral profile of the absorption region of 2200–1000 cm⁻¹ (the number of Lorentz components *n* and the values of the correlation coefficient *R*)

Образец карбонатов кальция и магния	pH раствора	<i>n</i>	<i>R</i> ²
Без полимера	7,5	12	0,99985
	8,5	9	0,99955
	9,5	6	0,99992
В присутствии ПА	7,5	16	0,99977
	8,5	14	0,99989
	9,5	11	0,99995

Для карбонатов наиболее характерными полосами поглощения являются полосы, соответствующие валентным колебаниям аниона CO₃²⁻ в области 1550–1400 см⁻¹. Отличие спектра осадка, полученного при различных значениях pH при отсутствии полимера, обусловлено увеличением количества карбонат-ионов в растворе и снижением содержания бикарбонат-ионов с ростом pH. Контур области карбонатного поглощения формируется в результате наложения нескольких близко расположенных конформационно-чувствительных полос, что вызывает необходимость применения методов разделения спектрального профиля на индивидуальные полосы. Результаты обработки спектров представлены на рис. 1 и в табл. 2. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что число компонент *n*, характеризующих структурные дефекты в кристаллах, уменьшается с ростом pH, тогда как в присутствии полимера мало зависит от pH.

Изменение спектрального профиля области поглощения 2200–1000 см⁻¹ карбонатных осадков при увеличении pH и при введении полиакрилата натрия можно объяснить следующим образом. Отличие симметрии карбонатной группы, связанной с другими группами или ионом металла, от симметрии несвязанного карбонатного иона находит отражение в положении колебательных частот иона CO₃²⁻. Карбонатный ион в монодентатной форме (рис. 2, *a*) характеризуется наличием валентных колебаний связи (C–O) в областях 1530–1470 и 1370–1300 см⁻¹; бидентатной форме (рис. 2, *b*) – в областях 1630–1590, 1280–1260 см⁻¹. Колебательные частоты полос поглощения, характеризующих образование в системе минерально-органических соединений (рис. 2, *c*), находятся в областях 1870–1790, 1020–970 см⁻¹ [14, 15].

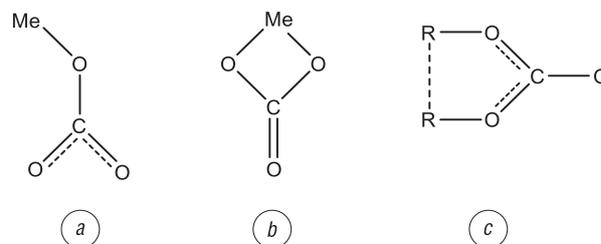


Рис. 2. Схематическое изображение карбонатного иона в монодентатной (*a*), бидентатной (*b*) и минерально-органической (*c*) формах

Fig. 3. Schematic representation of carbonate ion in the form of monodentate (*a*), bidentate (*b*) and mineral-organic (*c*)

Анализ ИК-спектров карбоната кальция после разложения на лоренцевы компоненты и расчет интегральных интенсивностей полос поглощения, характеризующих колебания карбонатных ионов, показали, что осадки, полученные без полиакрилата, при повышении pH от 7,5 до 9,5 полоса поглощения карбонатов в монодентатной форме (1480 см^{-1}) возрастает в 12,4 раза (табл. 3). Существенное увеличение интенсивности колебаний монодентатных карбонатных ионов может быть обусловлено как дополнительно введенным количеством катионов, так и ростом числа водородных связей при увеличении pH.

В случае кристаллизации карбоната кальция в присутствии ПА тенденция роста интегральной интенсивности указанной полосы сохраняется и ее увеличение составляет 6,9 раза при изменении pH от 7,5 до 9,5. Интенсивность данной полосы поглощения при использовании ПА по сравнению с образцами без полимера увеличивается в 2 раза при pH 7,5, в 3,5 раза при повышении pH до 8,5 (табл. 3).

В присутствии полиакрилата в спектрах карбонатных осадков появляются полосы, характерные для минерально-органической формы карбонатов, что свидетельствует об участии полимера в формировании кристаллических осадков. По-видимому, благодаря наличию связи металл–кислород карбоксилатный анион встраивается в кристаллическую решетку, ограничивая участие молекул CaCO_3 в формировании кристаллов.

Т а б л и ц а 3. Спектральные характеристики образцов карбонатов, полученных без полимера и в присутствии полиакрилата натрия (X_c , см^{-1} – частота максимума; A – интегральная интенсивность полосы поглощения)

Table 3. The spectral characteristics of carbonate samples obtained without polymer and in the presence of sodium polyacrylate (X_c , cm^{-1} is the frequency of the maximum; A is the integrated intensity of the absorption band)

Образец осадка карбоната	Полоса поглощения, см^{-1}					
	1480		1780		1560	
	X_c	A	X_c	A	X_c	A
Без полимера						
pH 7,5	1472	11,1				
pH 8,5	1483	12,8				
pH 9,5	1478	137,9				
ПА						
pH 7,5	1480	21,9	1794	1,5	1563	33,8
pH 8,5	1481	45,2	1801	4,0	1563	45,4
pH 9,5	1479	152,0	1796	65,8	1570	21,6

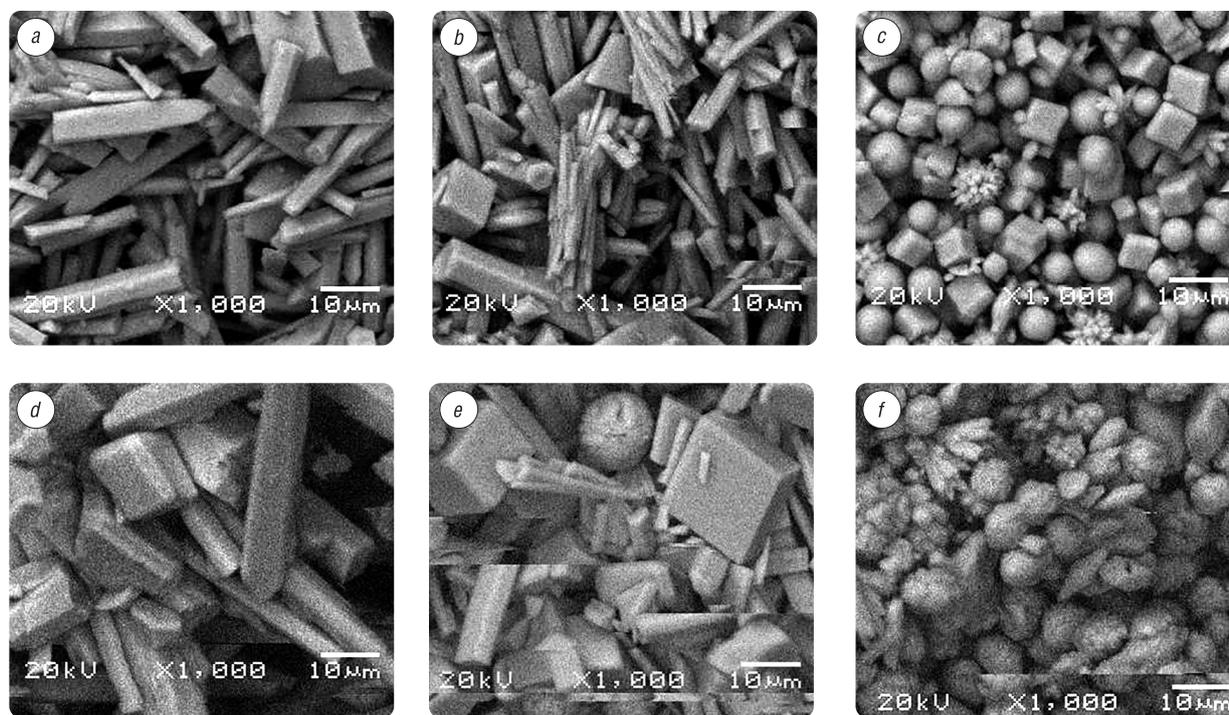


Рис. 3. Изображение ($\times 1000$) осадка карбонатов, полученного при pH 7,5 (a); 8,5 (b); 9,5 (c) без полимера и в присутствии ПА (d, e, f)

Fig. 3. Image ($\times 1000$) of carbonate precipitate obtained at pH 7.5 (a); 8.5 (b); 9.5 (c) without polymer and in the presence of PA (d, e, f)

Кроме того, известна [16] способность карбоксильных групп к хемосорбционному замещению карбонатного иона, что ингибирует перекристаллизацию арагонита в кальцит.

Некоторое уменьшение интегральной интенсивности полосы 1560 см^{-1} (табл. 3), характеризующей валентное колебание связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилат-анионе полиакрилата натрия, является следствием увеличения степени комплексообразования с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} [15, 16], кроме того, высокой скорости кристаллизации карбонатного осадка при 9,5 и формирования значительного количества метастабильных кристаллов (в данных условиях – магнезиального кальцита). Скорость диффузии молекул полимера и их адсорбции на поверхности формирующейся кристаллической фазы ниже скорости кристаллизации карбонатов, в связи с чем присутствие полимера не может существенно повлиять на механизм кристаллизации в щелочном растворе при pH 9,5.

Из рис. 3 видно, что в системе без полимера при pH 7,5 и 8,5 образуются вытянутые игольчатые кристаллы, а при pH 9,5 – кубические, шарообразные и в виде звездочек. Различие структуры карбонатов кальция и магния, полученного при pH 7,5 и 8,5 в присутствии ПА выражается в увеличении размера частиц игольчатой формы при pH 7,5 и появлении кубических и шарообразных кристаллов при pH 8,5. В осадке, полученном при pH 9,5 в присутствии полимера, практически нет кристаллов кубической формы, появляются частицы овальной формы.

Заключение. Сопоставление результатов РФА и электронной микроскопии с данными ИК-спектроскопии позволили сделать следующее заключение. В процессе кристаллизации карбоната кальция при повышенной температуре ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) и в присутствии ионов магния формируются две основные фазы: арагонит и магнезиальный кальцит. Повышение pH раствора от 7,5 до 9,5 в отсутствие полимера инициирует образование кристаллической фазы магнезиального кальцита и приводит к изменению формы кристаллов.

Характер влияния полиакрилата натрия на механизм кристаллизации карбонатного осадка зависит от pH исходного раствора. При pH 7,5 и 8,5 присутствие полимера приводит к резкому увеличению количества кристаллической фазы – магнезиального кальцита. Согласно результатам ИК-спектроскопии, переход от pH 7,5 к 8,5 в присутствии полиакрилата характеризуется существенным изменением спектральных характеристик – числа лоренцевых компонент и интегральной интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям карбонат-ионов и карбоксилатных ионов полиакрилата, что свидетельствует об участии молекул полимера в формировании кристаллической структуры карбонатного осадка. При повышении pH до 9,5 влияние полиакрилата на механизм кристаллизации карбоната кальция ослабляется, что обусловлено высокой скоростью кристаллизации карбонат-ионов и низкой активностью молекул полимера в процессе формирования кристаллической фазы.

Список использованных источников

1. Ридер, Р. Дж. Карбонаты: минералогия и химия / Р. Дж. Ридер. – М.: Мир, 1987. – 494 с.
2. Штукенберг, А. Г. Формирование пространственных неоднородностей в распределении изоморфных компонентов при кристаллизации твердых растворов : дис. ... докт. геол.-минерал. наук : 25.00.05 / А. Г. Штукенберг. – Санкт-Петербург, 2009. – 373 с.
3. Массовая кристаллизация в неорганических системах: учеб. пособие / Т. А. Ларичев [и др.]. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2006. – 176 с.
4. Elliot, M. N. Scale control by threshold treatment / M. N. Elliot // *Desalination*. – 1970. – Т. 8, № 2. – С. 221–236. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(00\)80231-3](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)80231-3)
5. Чаусов, Ф. Ф. Влияние кристаллической структуры солей на эффективность ингибирования их кристаллизации органофосфонатами / Ф. Ф. Чаусов // *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология*. – 2008. – Т. 51, № 5. – С. 63–67.
6. Westin, K. J. Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid / K. J. Westin, Å. C. Rasmuson // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 282, № 2. – С. 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.029>
7. Taylor, J. J. Adsorption of sodium polyacrylate in high solids loading calcium carbonate slurries / J. J. Taylor, W. M. Sigmond // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 341, № 2. – С. 298–302. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.048>
8. Reddy, M. M. Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids / M. M. Reddy, A. R. Hoch // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – Vol. 235, № 2. – С. 365–370. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7378>
9. Влияние полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля на кристаллизацию карбонатов кальция и магния / И. В. Шестак [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2010. – Т. 54, № 2. – С. 80–84.
10. Amjad, Z. Performance of anionic polymers as precipitation inhibitors for calcium phosphonates: the influence of cationic polyelectrolytes / Z. Amjad, R. W. Zuhl, J. A. Thomas-Wohlever // *Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies*. – Springer, 2002. – P. 71–83. https://doi.org/10.1007/0-306-46924-3_6

11. Gomez-Morales, J. Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions / J. Gomez-Morales, J. Torrent-Burgues, R. Rodriguez-Clemente // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – Vol. 169, №2. – С. 331–338. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(96\)00381-8](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(96)00381-8)
12. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
13. Vagenas, N. V. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy / N. V. Vagenas, A. Gatsouli, C. G. Kontoyannis // *Talanta*. – 2003. – Vol. 59, No. 4. – P. 831–836. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(02\)00638-0](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(02)00638-0)
14. Литтл, Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
15. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. – М.: Химия. 1976, – 472 с.
16. McCluskey, P.H. Infrared spectral studies of various metal polyacrylates / P.H. McCluskey, R.L. Snyder, R. A. Condrate // *J.Sol. St.Chem.* – 1989. – Vol. 83, No. 2. – P. 332–339. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90183-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90183-7)

References

1. Reeder R. J. *Carbonates: mineralogy and chemistry*. Mineralogical Society of America, 1983. 394 p. <https://doi.org/10.1515/9781501508134>
2. Shtukenberg A. G. Formation of spatial inhomogeneities in the distribution of isomorphic components during solidification of solid solutions. St. Petersburg, 2009. 373 p. (in Russian).
3. Larichev T. A., Sotnikova L. V., Sechkarev B. A., Breslav Yu. A., Utekhin A. N., *Mass crystallization in inorganic systems*. Kemerovo, Kuzbassvuzuzdat Publ., 2006. 176 p. (in Russian).
4. Elliot M. N. Scale control by threshold treatment. *Desalination*, 1970, vol. 8, no. 2, pp. 221–236. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(00\)80231-3](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)80231-3)
5. Chausov F. F. The influence of the crystal structure of salts on the effectiveness of inhibiting their crystallization by organophosphonates. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya "Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya" = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2008, vol. 51, no. 5, pp. 63–67. (in Russian).
6. Westin K. J., Rasmuson Å. C. Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 282, no 2, pp. 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.029>
7. Taylor J. J., Sigmund W. M. Adsorption of sodium polyacrylate in high solids loading calcium carbonate slurries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, vol. 341, no. 2, pp. 298–302. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.048>
8. Reddy M. M., Hoch A. R. Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, vol. 235, no. 2, pp. 365–370. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7378>
9. Shestak I. V., Vorobyova E. V., Basalyga I. I., Krutko N. P., Kulbitskaya L. V. Effect of polyacrylic acid and polyethylene glycol on crystallization of calcium and magnesium carbonates. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2010, vol. 54, no. 2, pp. 80–84 (in Russian).
10. Amjad Z., Zuhl R. W., Thomas-Wohlever J. A. Performance of anionic polymers as precipitation inhibitors for calcium phosphonates: the influence of cationic polyelectrolytes. *Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies*. Springer, 2002, pp. 71–83. https://doi.org/10.1007/0-306-46924-3_6
11. Gomez-Morales J., Torrent-Burgues J., Rodriguez-Clemente R. Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions. *Journal of Crystal Growth*, 1996, vol. 169, no. 2, pp. 331–338. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(96\)00381-8](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(96)00381-8)
12. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th ed. John Wiley Sons, 1986. 245 p.
13. Vagenas N. V., Gatsouli A., Kontoyannis C. G. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy. *Talanta*, 2003, vol. 59, no.4, pp. 831–836. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(02\)00638-0](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(02)00638-0)
14. Little L. *Infrared spectra of adsorbed species*. New York, Academic Press, 1966.
15. Dehant J., Danz R., Kimmmer W., Schmolke R. *Infrared spectroscopy of polymers*. Moscow, Himiya Publ., 1976. 472 p. (in Russian).
16. McCluskey P. H., Snyder R. L., Condrate R. A. Infrared spectral studies of various metal polyacrylates. *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, vol. 83, no. 2, pp. 332–339. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90183-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90183-7)

Информация об авторах

Шестак Ирина Васильевна – канд. техн. наук, науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Irishka.Shestak@gmail.com

Воробьев Артем Дмитриевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tommy.vrb@gmail.com

Information about the authors

Irina V. Shestak – Ph. D. (Engineering), Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Irishka.Shestak@gmail.com

Artyom D. Vorobiev – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tommy.vrb@gmail.com

Чередниченко Денис Викторович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Воробьёва Елена Викторовна – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. полимерсодержащих дисперсных систем, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Лаевская Елена Васильевна – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: layeuskaya@gmail.com

Астахова Марина Александровна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: marina88ama@gmail.com

Denis V. Cherednichenko – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Elena V. Vorobieva – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Elena V. Layeuskaya – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: layeuskaya@gmail.com

Marina A. Astakhova – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marina88ama@gmail.com