

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 CaCl_2 и NaHCO_3 и 0,1 М раствор $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, приготовленные из солей CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 ± 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 (τ , 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 перекристаллиза-

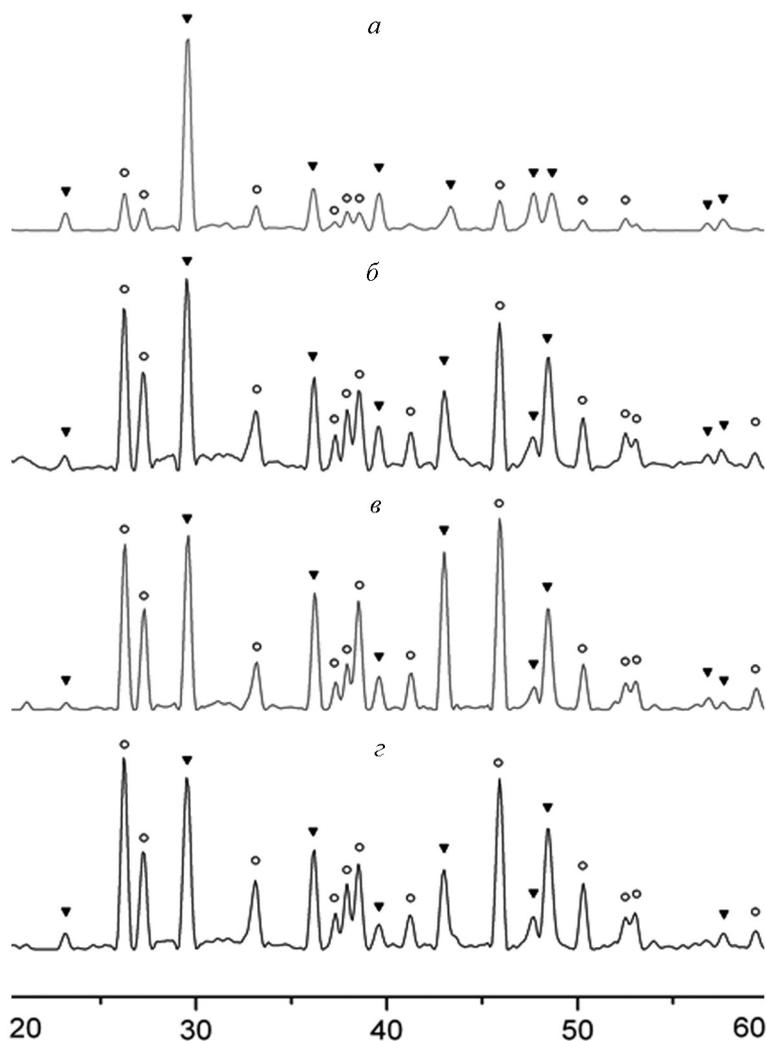


Рис. 1. Рентгенограммы кристаллического осадка в отсутствие добавок (а), в присутствии АТМР (0,02 мг/л) (б), АК (0,4 мг/л) (в) и смеси АТМР(0,02 мг/л) с АК (0,4 мг/л) (г). Условия обозначения: ▼ – кальцит; ○ – арагонит

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 τ 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 (τ) 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 τ 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 τ по аддитивной прямой на рис. 3. Однако введение в систему бинарной смеси органофосфата и кислоты приводит к синергетическому эффекту и увеличению τ в 3,6 и 6 раз по сравнению с отдельными компонентами соответственно.

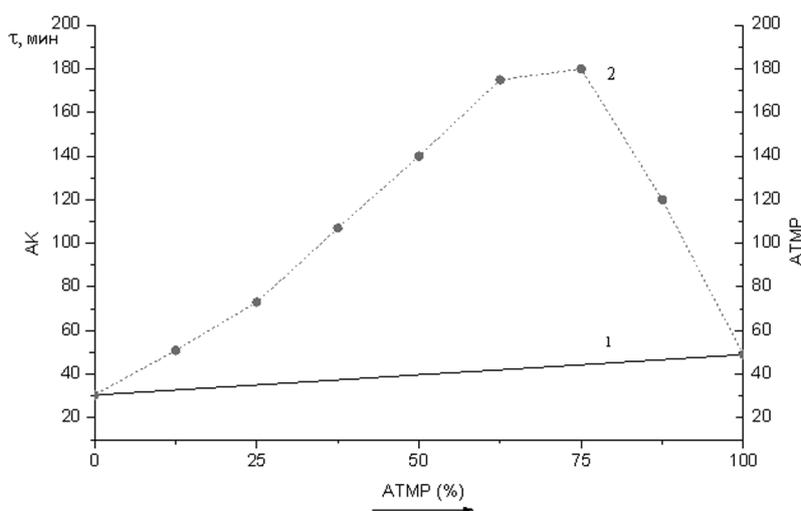


Рис. 3. Зависимость эффективности ингибирующего действия от состава смеси АТМР с АК: 1 – прямая аддитивности; 2 – экспериментальные данные

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.