

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 628.16

А. Д. ВОРОБЬЁВ, О. Б. ДОРМЕШКИН

**ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ
СМЕСЬЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 24.12.2013)

Актуальность исследования процессов кристаллизации карбоната кальция обусловлена их исключительной ролью в природе и широким распространением в техногенной деятельности человека. Движущей силой процесса кристаллизации является степень пересыщения раствора, т. е. превышение фактической концентрации кристаллизующегося вещества над равновесной. В пересыщенных растворах кристаллизация начинается с образования нестабильных кластеров ионов, из которых на стадии так называемой гомогенной нуклеации образуются зародыши кристаллов. За счет адсорбции ионов на дефектных участках поверхности зародыши постепенно растут и после достижения некоторого критического размера с увеличением радиуса частиц свободная поверхностная энергия кристалла уменьшается, что стимулирует дальнейший рост больших кристаллов. Рост кристаллов на уже образовавшейся границе между твердым телом и жидкостью является инициированным, т. е., согласно теории гетерогенной нуклеации [1, 2], кристаллический зародыш на поверхности образуется гораздо легче, чем при случайном столкновении молекул кристаллизующегося вещества в объеме пересыщенного раствора. Гетерогенная поверхность может служить матрицей, формирующей кристалл образующейся соли при условии совпадения сингонии (конфигурация элементарной ячейки) кристалла, материала поверхности и кристаллизующегося на ней вещества и близких параметров их кристаллических решеток [3].

Существует динамическое равновесие между кристаллами и пересыщенным раствором: непрерывно идут процессы образования новых кристаллов и растворения ранее образовавшихся. Использование химических реагентов – ингибиторов солеобразования, тормозящих процессы нуклеации и роста кристаллов, позволяет снизить скорость образования осадка или ускорить растворение кристаллов. Исследования последних лет по влиянию ингибиторов на кинетику роста кристаллов карбоната кальция, их морфологию и дефектность существенно расширили представления о механизмах этого воздействия. Один из предложенных механизмов основан на явлении «порогового» или субстехиометрического эффекта, когда раствор находится в пересыщенном состоянии без образования осадка вследствие блокировки центров кристаллизации молекулами ингибитора. Другой возможный механизм действия ингибитора основан на морфологическом изменении структуры кристаллического осадка благодаря адсорбции ингибитора на поверхности образовавшихся зародышей кристаллов, что снижает скорость их роста [4].

Наиболее известными и используемыми на практике ингибиторами образования карбонатных отложений являются органические фосфаты, действующие по указанным механизмам как «пороговые» ингибиторы и модификаторы кристаллов, способные блокировать зародышеобразование и препятствовать росту кристаллов. Органические кислоты при высоком содержании в системе в области стехиометрического взаимодействия образуют водорастворимые комплексы с ионами кальция и магния, понижают степень пересыщения растворов и уменьшают зародышеобразование в системе. Полимеры, полученные из карбоновых кислот (полиакрилаты), также ис-

пользуют в качестве ингибиторов образования отложений. Эти соединения способны деформировать кристаллическую структуру образующихся неорганических соединений и стабилизировать дисперсию, препятствуя взаимодействию частиц и образованию агломератов [5, 6].

Несмотря на значительное количество публикаций по вопросам влияния ингибиторов на кристаллизацию карбонатов кальция и магния, мнения о механизме ингибирующего действия часто противоречивы, практически нет данных об использовании композиций ингибиторов солеотложений. В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния органических фосфатов, карбоновых кислот и их смесей на кинетику процесса кристаллизации карбоната кальция, структуру образующегося осадка и седиментационную устойчивость дисперсии карбонатов. В научном плане данная информация позволит расширить представление о механизме влияния химических соединений различных классов на кристаллизацию карбонатов, в практическом – повысить эффективность действия ингибиторов на процессы солеотложения в оборотных циклах предприятий.

Экспериментальная часть. В качестве ингибиторов солеотложений использовали аминоксиметилфосфоновую (АТМФ), адипиновую (АК) и полиакриловую (ПАК, значение молекулярной массы $0,5 \times 10^4$ г/моль) кислоты. Концентрации указанных соединений были определены в проведенных авторами экспериментах [6, 7], моделирующих динамические условия образования осадка карбоната кальция.

Процесс формирования кристаллического осадка карбонатов регистрировали при помощи спектрофотометра марки Cary WinUV 50. В качестве индукционного периода кристаллообразования принимали промежуток времени τ , прошедший с момента смешения двух растворов, содержащих осадкообразующие ионы, до начала формирования твердой фазы, контролируемого по уменьшению светопропускания в системе. Для повышения точности результатов исходные условия подбирались таким образом, чтобы индукционный период составлял не менее 5 мин. Инициирование процесса нуклеации посторонними частицами, так или иначе присутствующими в объеме системы, не наблюдалось, поскольку полученные результаты характеризуются высокой сходимостью (погрешность $< 3\%$). Можно было бы предположить также возможность гетерогенной нуклеации на поверхности стеклянной кюветы, однако близкие значения индукционного периода при использовании двух различных кювет позволяют сделать вывод о незначительности влияния данного фактора.

Для определения диспергирующей способности ингибиторов использовался метод относительной дисперсионной емкости. Данный метод заключается в измерении оптической плотности дисперсии карбоната кальция в присутствии ингибиторов накипеобразования через определенные промежутки времени.

Дисперсии карбоната готовили следующим образом: навески образцов (фракция с диаметром частиц 10 мкм) массой 1,0 г помещали в стаканы емкостью 150 мл, заливали 99,0 г дистиллированной воды или раствора, содержащего ингибиторы заданной концентрации, и диспергировали с использованием магнитной мешалки со скоростью 600 об/мин в течение 1 ч при температуре $(293 \pm 1)^\circ\text{K}$. pH дисперсии контролировали с помощью pH-метра и регулировали раствором гидроксида натрия. Через 5 ч (достижение равновесного состояния) с одинаковой глубины из стакана отбирали заданное количество дисперсии, переносили в мерную колбу и доводили до 100 мл дистиллированной водой. Затем измеряли оптическую плотность образцов при длине волны 450 нм (значение определено экспериментально) в кюветах толщиной 30 мм. При расчете полученные значения оптической плотности (D) для пробы без добавок принимали за 100 %.

Результаты и их обсуждение. Возникновение кристаллов, как правило, является результатом двух элементарных процессов: образование способных к росту зародышей субмикроскопического размера; рост и превращение зародыша в частицу. Последнее возможно при условии достижения определенного критического размера, которому соответствует значение свободной энергии Гиббса (ΔG^*) [8, 9]:

$$\Delta G^* = \frac{\beta \sigma^3 V_M^2}{(RT \ln S)^2}, \quad (1)$$

где β – геометрический фактор ($\beta = 16\pi/3$ для зародышей сферической формы); σ – свободная поверхностная энергия, Дж/м²; V_m – молярный объем вещества твердой фазы, м³/моль ($V_m = 3,7 \cdot 10^{-5}$ м³/моль для CaCO₃); R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/К·моль); T – температура, К; S – степень пересыщения.

В системе, находящейся в состоянии пересыщения, наиболее вероятно спонтанное кристаллообразование, при котором избыточная концентрация осадкообразующих ионов резко уменьшается, что приводит систему в состояние гетерогенного равновесия твердой и жидкой фаз. Образующиеся при этом зародыши, обладающие значением свободной энергии Гиббса, больше, чем ΔG^* преодолевают критический размер и превращаются в частицу, способную к дальнейшему росту. Зародыши с недостаточным для активации процесса роста значением ΔG не способны достигнуть критического размера и через некоторое время растворяются за счет эффекта Оствальдского созревания [10]. В связи с этим для уменьшения кристаллообразования в пересыщенных системах и увеличения значения ΔG , как следует из формулы (1), необходимо изменить геометрические параметры образующихся кристаллов (β) и свободную поверхностную энергию (σ). Расчет свободной поверхностной энергии σ проводили в соответствии с теорией Гиббса–Фольмера [9]:

$$\ln \tau = C + \frac{\beta \sigma^3 V_m^2}{(RT)^3 (\ln S)^2}, \quad (2)$$

где τ – индукционный период кристаллообразования, с; C – константа.

Органофосфаты и карбоновые кислоты содержат функциональные группы, структурно-геометрически подобные карбонат-ионам [11], способные встраиваться в кристаллическую решетку карбонатов, изменяя размер и форму растущего кристалла.

Размер критического зародыша r^* для положения максимума ΔG^* определяли при помощи соотношения:

$$r^* = \frac{2 \sigma V_m}{RT \ln S}. \quad (3)$$

Для определения скорости генерации зародышей твердой фазы использовали следующую формулу:

$$J = \sqrt{\left(\frac{D}{d^5}\right) \left(\frac{2 \ln S}{3 \pi r^*}\right) e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)}, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии CaCO₃, м²/с ($D = 8,67 \cdot 10^{-10}$ м²/с); d – средний диаметр ионной пары Ca²⁺ и CO₃²⁻, м ($d = 7,62 \cdot 10^{-10}$ м); k – постоянная Больцмана ($k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Результаты расчетов термодинамических характеристик образующегося в присутствии исследуемых соединений кристаллического осадка карбонатов приведены в таблице.

Термодинамические и кинетические характеристики системы на основе карбоната кальция в присутствии АТМФ и адипиновой кислоты (АК)

Наименование и концентрация (мг/л) добавки	Термодинамические характеристики			$J \cdot 10^{19}$ 1/м ³ ·с
	$\sigma, \cdot 10^{-3}$ Дж/м ²	r^* , нм	$\Delta G^*, \cdot 10^{-20}$ Дж	
Без добавок (контроль)	72,52	27,5	2,302	53,19
АТМФ (0,05)	75,81	28,8	2,631	23,42
АТМФ (0,1)	78,97	29,7	2,973	9,99
АТМФ (0,2)	79,41	30,2	3,024	8,81
АК (1,0)	72,97	27,7	2,346	47,73
АТМФ (0,05) + АК (1,0)	79,62	30,3	3,047	8,32

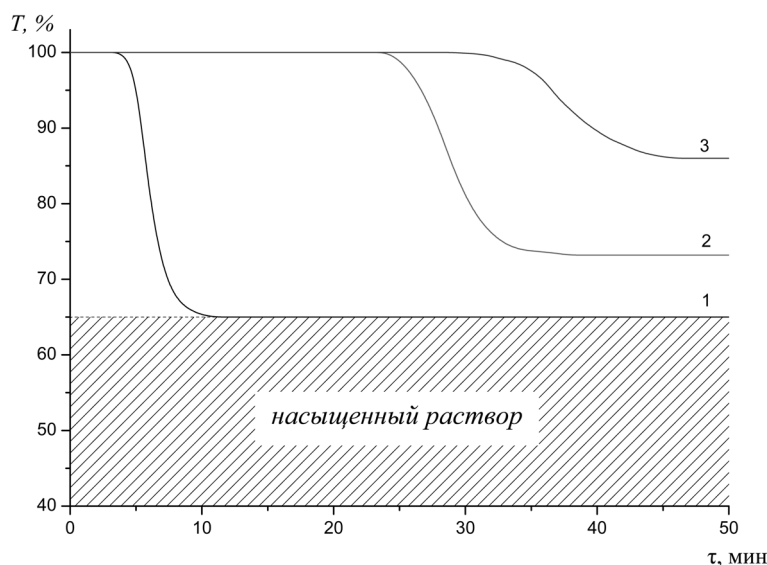


Рис. 1. Светопропускание раствора карбоната кальция без добавок (1) и в присутствии АТМФ (0,2 мг/л) (2) и композиции АТМФ (0,05 мг/л) с АК (1,0 мг/л) (3)

Как видно из таблицы, увеличение ΔG^* в системах с АТМФ сопровождается повышением размера критического зародыша (r^*), свободной поверхностной энергии (σ) и уменьшением скорости генерации зародышей новой фазы в 2–6 раз в зависимости от концентрации ингибитора. Термодинамические характеристики системы с адипиновой кислотой практически не отличаются от контрольного варианта без добавок. Обращает на себя внимание синергизм совместного влияния композиции АТМФ и адипиновой кислоты на термодинамические характеристики системы. Добавки АТМФ с концентрацией 0,05 мг/л в присутствии карбоновой кислоты проявляют такую же эффективность, как АТМФ с концентрацией 0,2 мг/л.

Влияние АТМФ обусловлено его взаимодействием с субмикроскопическими зародышами, которые в связи с блокировкой поверхности не могут расти, и общая степень пересыщения в системе остается пониженной. При растворении зародышей молекулы фосфонатов высвобождаются и способны взаимодействовать с новыми образующимися зародышами.

На рис. 1 представлена зависимость изменения светопропускания раствора карбоната кальция во времени без добавок, а также в присутствии АТМФ концентрацией 0,2 мг/л и композиции АТМФ с АК с содержанием 0,05 и 1 мг/л соответственно.

Увеличение индукционного периода процесса кристаллизации карбоната кальция в присутствии АТМФ и пологий ход кривой по сравнению с системой без добавок свидетельствуют о существенном уменьшении скорости зародышеобразования и количества образующихся зародышей.

Карбоновая кислота, введенная в систему с АТМФ, по-видимому, ускоряет процесс растворения зародышей в связи с ее взаимодействием с кальцием. Об этом свидетельствуют увеличение индукционного периода и более пологий ход кривой (рис. 1) в системе, одновременно содержащей АТМФ и АК. В связи с тем, что в отсутствие АТМФ карбоновая кислота не оказывает заметного влияния на индукционный период и характер зависимости в исследуемой системе, можно предположить, что карбоксильные группы АК взаимодействуют с кальцием, входящим в состав комплекса с органофосфатом, и остаются индифферентными в отношении свободных от фосфонатов ионов кальция.

Синергетическое влияние смеси АТМФ с карбоновой кислотой может быть обусловлено взаимодействием ионов кальция на поверхности зародыша как с фосфонатной, так и с карбоксильной группой и образованием неустойчивого комплекса, который распадается с образованием водорастворимого соединения кальция с карбоновой кислотой и высвобождением фосфоната. В данном случае молекулы карбоновой кислоты играют роль своего рода катализатора в процессе растворения зародышей. В результате, как следует из таблицы, свободная поверхностная энергия и критический радиус кристаллов увеличиваются, а скорость генерации зародышей новой фазы

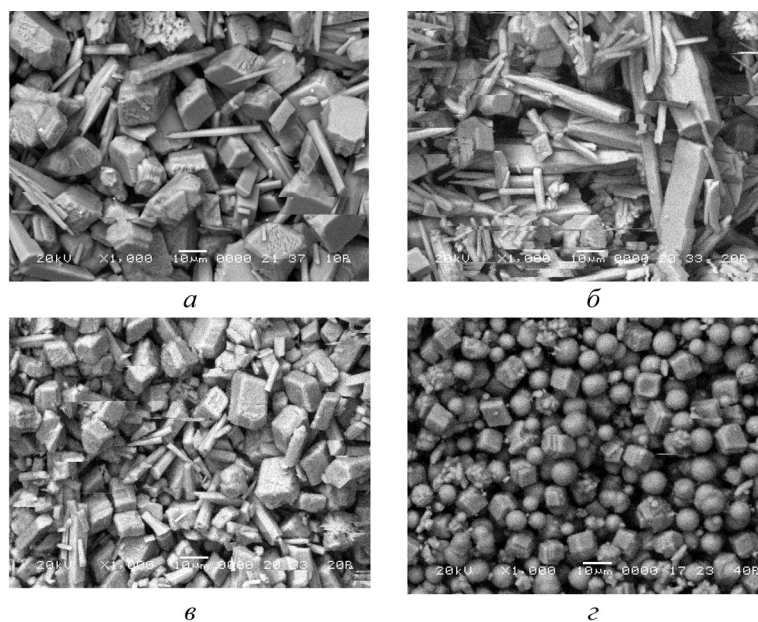


Рис. 2. Фотографии осадка (\times в 1000 раз), полученного в отсутствие добавок (а), в присутствии АТМФ (б), композиций (АТМФ+АК) (в) и (АТМФ+АК+ПАК) (г)

уменьшается. Оргонофосфат меняет направление процесса кристаллизации на начальной «пороговой» стадии зародышеобразования в системе, а использование композиции с карбоновой кислотой значительно усиливает влияние оргонофосфата.

Увеличение периода стабильности пересыщенного по карбонату кальция раствора (индукционный период до начала кристаллизации) в присутствии композиции оргонофосфата с карбоновой кислотой приводит к изменению формы кристаллов по сравнению с контрольным вариантом и уменьшению размера кристаллов (рис. 2) и массы осадка по сравнению с АТМФ без адипиновой кислоты.

Поликарбоновые кислоты (полиакриловая, полиметакриловая, полималеиновая), как показали исследования, увеличивают индукционный период процесса кристаллизации карбоната кальция, однако в меньшей степени по сравнению с оргонофосфатами, и не проявляют в композициях с последними синергетического эффекта, аналогичного двухосновным карбоновым кислотам. Несмотря на это, присутствие ПАК в составе композиции оргонофосфата и карбоновой кислоты оказывает значительное влияние на стадию роста и приводит к изменению габитуса кристаллов и появлению шарообразных частиц (рис. 2, г).

По-видимому, основными функциями поликарбоновых кислот является не только встраивание карбоксилатных анионов в кристаллическую решетку карбоната кальция и хемосорбционное замещение карбонат-ионов, что обуславливает ингибирование перекристаллизации ватерита и арагонита в кальцит [12], но и формирование полимерных адсорбционных структур на поверхности образующихся кристаллов. Молекулы кристаллизационной воды, образуя водородные связи с полимерными цепями, связывают их в соединения слоистой структуры, которые влияют не только на рост кристаллов карбонатов, но и на стабилизацию дисперсии карбонатных осадков.

Зависимость оптической плотности дисперсии карбоната кальция от времени имеет аналогичный характер для всех исследованных систем (рис. 3). Кривые состоят из участка резкого снижения оптической плотности, затем плавного снижения и плато, достигаемого через 4–5 ч.

Как видно из рис. 3, осадок карбоната кальция в системе с добавками ПАК оседает медленнее и оптическая плотность такой дисперсии выше по сравнению с вариантом без добавок на 20–25%. Вероятно, молекулы поликислот адсорбируются на частицах карбоната кальция за счет взаимодействия карбоксильных групп с ионами кальция на поверхности. Адсорбированные молекулы полимеров препятствуют агрегации кристаллов: мелкие частицы остаются в растворе во взвешенном состоянии.

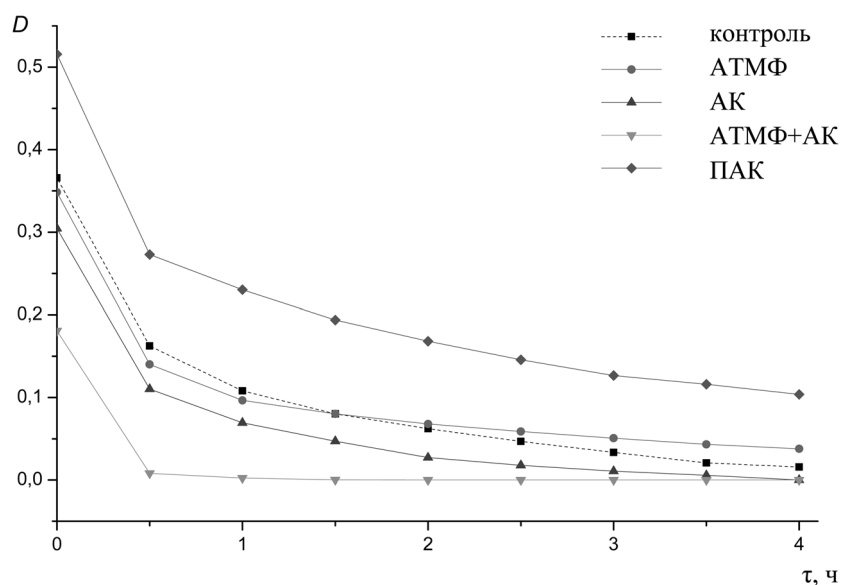


Рис. 3. Оптическая плотность (D) дисперсии карбоната кальция без добавок (контроль), в присутствии АТМФ (0,2 мг/л); АК (1,0 мг/л); композиции АТМФ (0,05 мг/л) с АК (1,0 мг/л); ПАК (0,5 мг/л)

Оптическая плотность дисперсии с добавками АТМФ практически не меняется по сравнению с контрольным вариантом, что свидетельствует об отсутствии диспергирующего эффекта. В присутствии АК наблюдается постепенное снижение D , что связано с растворением осадка. Скорость растворения осадка карбоната кальция значительно возрастает в присутствии композиции АТМФ и АК, очевидно из-за комплексного влияния данных соединений на кристаллический осадок и образования неустойчивых комплексов, которое и предполагалось нами ранее в настоящей работе.

Таким образом, в результате исследований установлено, что в присутствии композиции фосфорорганических соединений и карбоновых кислот образование и рост твердой фазы существенно замедляется за счет увеличения свободной поверхностной энергии кристаллических зародышей. Показано, что при этом увеличивается критический радиус микрокристалла и резко снижается скорость генерации зародышей новой фазы.

Синергизм ингибирующего действия при совместном применении АТМФ и АК объясняется, вероятно, взаимодействием как фосфонатной, так и карбоксильной групп с ионами кальция на поверхности зародыша и образованием неустойчивого комплекса, который распадается с образованием водорастворимого соединения кальция с карбоновой кислотой и высвобождением фосфоната.

Полимерные карбоксильные кислоты, в отличие от органофосфатов и низкомолекулярных карбоновых кислот, обладают более выраженным диспергирующим действием, позволяющим снизить скорость осаждения уже образовавшихся кристаллов и повысить стабильность системы в целом. Сочетание фосфоната, карбоновой и поликарбоновой кислот позволяет контролировать процесс кристаллизации карбонатов на стадиях порогового ингибирования, повышая уровень пересыщения раствора; рост кристаллов из зародышей за счет изменения их геометрических параметров и фазового состава осадка; стабилизацию дисперсии карбонатов.

Для обеспечения высокой эффективности работы водооборотных циклов в условиях действующих производств наиболее целесообразным является использование трехкомпонентных композиций, составляющие которых за счет синергетического эффекта функционально дополняют друг друга.

Литература

1. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Steinkopf, Dresden, Germany, 1939. P. 320.
2. Royer M. Z. // Annals der Physik. 1935. Vol. 23, N 1. P. 16.
3. Turnbull D., Vonnegut B. // Industrial and Engng. Chem. 1952. Vol. 44. N 6. P. 1292.

4. Cowan, J. C. Weintritt, D. J. Water-formed Scale Deposits. Gulf Pub. Co. Houston. 1976. P. 191.
5. Wada N., Kanamura K. et al. // J. of Colloid and Interface Sci. 2001. Vol. 233, N 1. P. 65–72.
6. Дормешкин О. Б., Воробьев А. Д., Чередниченко Д. В. // Труды БГТУ. 2013. № 3. С. 67–70.
7. Воробьев А. Д., Дормешкин О. Б., Воробьева Е. В., // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86, № 5. С. 766–770.
8. Ларичев С. Ф. и др. Массовая кристаллизация в неорганических системах. Кемерово, 2006. С. 54.
9. Myerson A. Handbook of Industrial Crystallization. Woburn, 2002. P. 42.
10. Ostwald W. // Z. Phys. Chem. (1900). Vol. 34. P. 495.
11. Штукенберг А. Г. Формирование пространственных неоднородностей в распределении изоморфных компонентов при кристаллизации твердых растворов: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.05. СПб. гос. ун-т, 2009.
12. Карбонаты: минералогия и химия / Под ред. Р. Дж. Ридера. М.: Мир, 1987. С. 494.

A. D. VOROBIOV, O. B. DORMESHKIN

CALCIUM CARBONATE CRYSTALLIZATION INHIBITION BY MIXTURE OF PHOSPHONATES AND CARBOXYLIC ACIDS

Summary

The main thermodynamic properties of calcium carbonate crystals formed in the presence of organophosphorous compounds and carboxylic acids have been estimated. The inhibiting and dispersing properties of these substances and their impact on the morphology of the resulting carbonates' precipitate have been investigated. The mixtures of phosphonate, carboxylic and polycarboxylic acids inhibit the crystallization process at the stages of nucleation, crystal growth and particle aggregation of carbonates.