

А.Д. Воробьев¹; О.Б. Дормешкин¹; И.В. Шестак²; П.Д. Воробьев²¹Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь²Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

ИНГИБИРОВАНИЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ В ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Вопросы влияния различных факторов на кристаллизацию неорганических солей в водных растворах являются предметом постоянных научных исследований. Это обусловлено широким распространением процессов образования и роста кристаллов в природе, возможностью получения новых материалов, а также необходимостью регулирования кристаллизации неорганических солей в технологиях обогащения минеральных руд, стабилизационной обработки оборотной воды в системах химических, нефтехимических предприятий и энергетики. Несмотря на значительные достижения и интересные результаты в области исследования кристаллизации карбоната кальция [1], вопросы влияния на данный процесс добавок различной природы и рН остаются малоизученными. Научный интерес в данном случае стимулируется как необходимостью получения новых соединений кальция определенного строения и состава, так и актуальностью решения проблемы предотвращения или ингибирования кристаллизации карбоната кальция при стабилизационной обработке воды.

В настоящей работе изложены результаты исследования кристаллизации карбоната кальция в присутствии неорганических солей магния в области рН от 7,5 до 9,5, а также водорастворимых полимеров, содержащих карбоксильные (полиакриловая кислота в виде натриевой соли - ПА) и гидроксильные (полиэтиленгликоль - ПЭГ) функциональные группы с различной молекулярной массой, позволяющие оценить влияние различных факторов на полиморфный состав и свойства осадка карбоната кальция, расширить представление о механизме кристаллизации неорганических солей и использовать полученные данные на практике.

Кристаллические осадки исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК спектроскопии. ИК спектры поглощения образцов снимали на инфракрасном Фурье спектрометре «Protig 460» (Nicolet). Идентификацию кристаллических фаз осадков проводили методом РФА на дифрактометре DRON-3 с использованием программного пакета «WinXrow» и базы рентгенографических порошковых стандартов «JCPDS PDF2».

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

Известно, что карбонат кальция представлен тремя основными полиморфными модификациями: кальцит, арагонит и ватерит. Кальцит и арагонит имеют один и тот же состав, однако атомы в этих минералах распределены различным образом, в результате чего арагонит примерно в десять раз более растворим, чем кальцит. Кальцит является наиболее стабильной полиморфной модификацией карбоната кальция, образует правильные кристаллы различной формы: призматической, пластинчатой, ромбоэдрической и др. [2].

По данным РФА, основными полиморфными модификациями карбоната кальция при $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии магния являются арагонит и магнезиальный кальцит. С увеличением продолжительности термообработки от 30 до 180 мин содержание кристаллической фазы арагонита повышается в 1,5 раза при рН 7 и в 4 раза при рН 8,5 (рисунок 1а). Это обусловлено увеличением содержания карбонат-ионов в растворе с ростом рН вследствие практически полной диссоциации ионов $(\text{HCO}_3)^-$ при рН 9,5 и более высокой скоростью их кристаллизации по сравнению с бикарбонат-ионами.

Содержание магнезиального кальцита увеличивается с ростом рН, уменьшается с увеличением времени кристаллизации при рН 7,5 и 8,5 и практически не меняется при рН 9,5 (рисунок 1б).

Кристаллическая фаза арагонита при высоком значении pH (9,5) дополнена гидроксилсодержащими соединениями кальция, в частности, $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, фаза магнезиального кальцита при pH 8,5 – полиморфной модификацией периклаза (MgO), что отмечено на рисунке 1 пунктирными линиями.

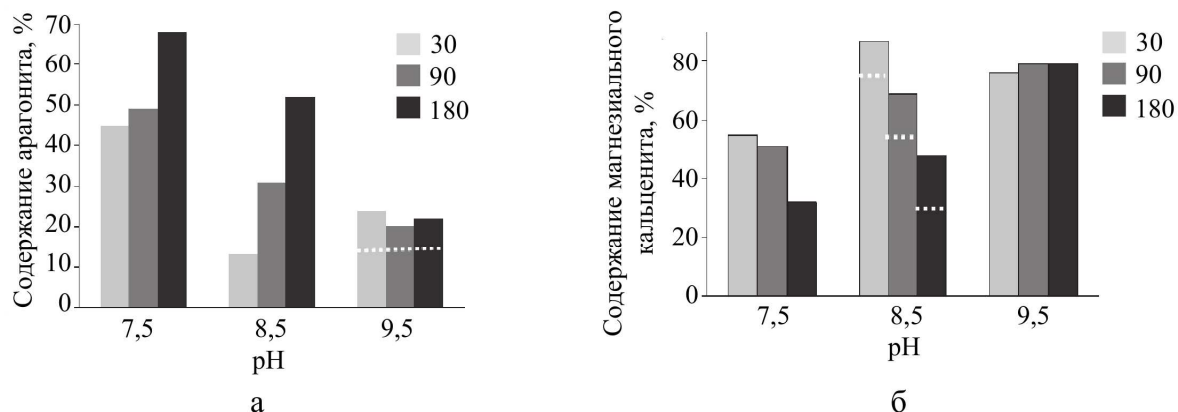


Рисунок 1 – Фазовый состав карбоната кальция в зависимости от времени осаждения и pH

По мере повышения pH с увеличением концентрации CO_3^{2-} вследствие диссоциации $(\text{HCO}_3)^-$ соотношение $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ приближается к стехиометрическому, соответственно, скорость зародышеобразования увеличивается, а скорость роста кристаллов снижается [6], что в нашем случае проявляется в изменении формы и уменьшении размеров кристаллов, сформированных при pH 9,5 (рисунок 2).

Из рисунка 2 видно, что при pH 7 и 8,5 в осадке присутствует вытянутые игольчатые кристаллы арагонита. В образце, полученном при pH 9,5, фаза арагонита не просматривается, тогда как хорошо видны более мелкие кристаллы кубической и шарообразной формы, вероятно, представляющие собой магнезиальный кальцит.

Полиморфный состав осажденного в присутствии ионов магния карбоната кальция обусловлен способностью магния сорбироваться на отрицательно заряженных участках поверхности образовавшихся кристаллов, изоморфно замещая кальций в его кристаллической решетке с образованием магнезиального кальцита [3]. Термодинамическая стабильность последнего определяется соотношением ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} и при определенных условиях способствует осаждению арагонита как наиболее термодинамически стабильной фазы. Это обусловлено тем, что с ростом температуры растворимость кальцита увеличивается быстрее, чем арагонита, и кристаллы карбоната кальция в форме арагонита имеют меньшую растворимость, чем кальцита. Влияние магния проявляется в изоморфном замещении ионов Ca^{2+} в гексагональной кристаллической решетке кальцита, что приводит к изменению скорости роста и формы кристаллов [4].

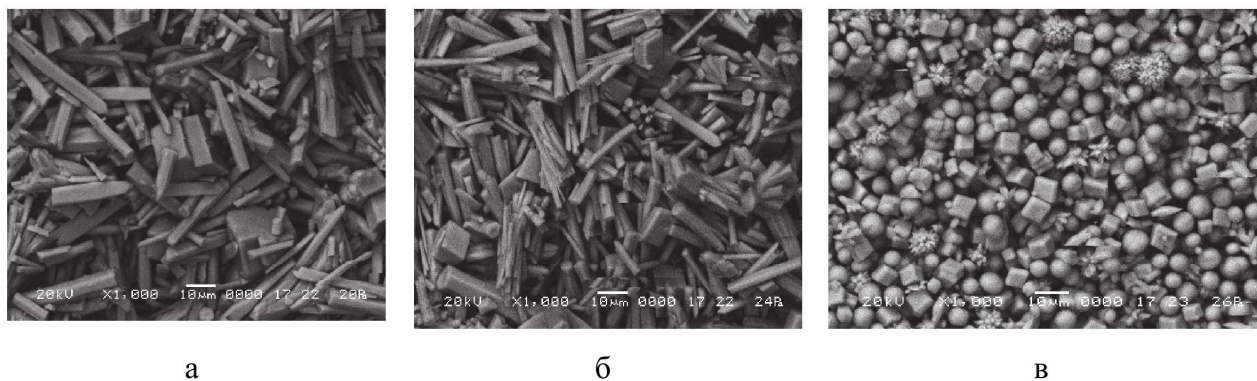


Рисунок 2 – Изображение осадка карбоната кальция, полученного при pH 7,5 (а); 8,5 (б); 9,5 (в) (увеличение 1000 раз)

Для объективной оценки влияния добавок на кристаллизацию карбонатов кальция и фазовый состав образующегося осадка с точки зрения изменения структуры карбонат-ионов в работе использован метод ИК спектроскопии. Как видно из рисунка 3, полоса карбонатного поглощения имеет сложную природу, ее контур формируется в результате наложения нескольких близко расположенных конформационно-чувствительных полос, что вызывает необходимость применения методов разделения спектрального профиля на индивидуальные полосы.

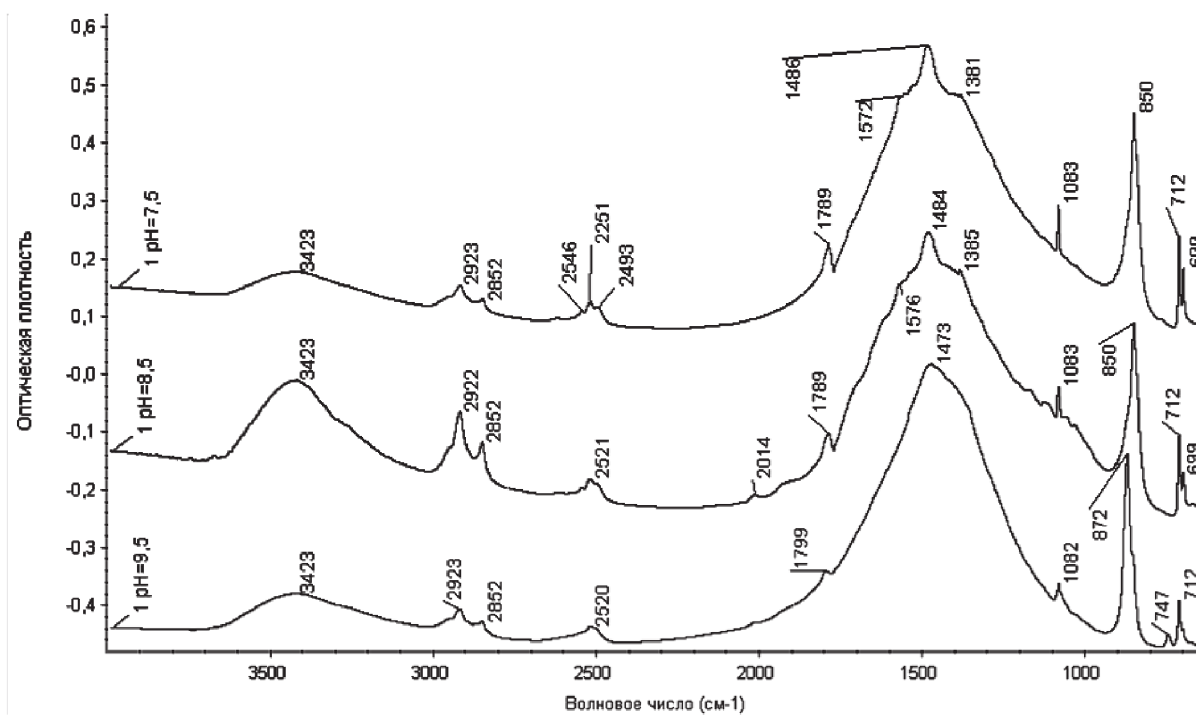


Рисунок 3 – ИК спектры осадка карбоната кальция, полученного в присутствии магния при значениях pH 7,5 (1); 8,5 (2); 9,5 (3)

Для выделения отдельных полос с помощью программного обеспечения Origin 7.5 было проведено разложение перекрытых спектральных кривых области 2200–1000 см⁻¹ на лоренцевы компоненты. Оптимизация параметров разложенных индивидуальных полос при фиксированном положении их максимумов проводилась с использованием коэффициента корреляции R², позволяющего судить о допустимой степени точности. Спектральные характеристики индивидуальных полос были использованы для построения спектральных моделей.

Уменьшение числа лоренцевых компонент свидетельствует о снижении скорости кристаллизации карбонатов при повышении pH. В связи с тем, что этот процесс сопровождается увеличением скорости зародышеобразования, в системе образуется большое количество зародышей, которые или снова растворяются, или начинают расти с участием ионов магния и кальция, образуя мелкие кристаллы магниезального кальцита. В растворах магниевых солей в результате гидролиза происходит образование окиси и гидроокиси магния. Выделившиеся в твердую фазу соединения магния, адсорбируясь на частицах карбоната кальция, задерживают их рост.

Полученные данные согласуются с данными в [5] об ингибировании кристаллизации магнием и увеличении индукционного периода образования карбоната кальция. В исследуемой системе в присутствии магния рост кристаллов карбоната кальция замедляется и полиморфная модификация магниезального кальцита менее стабильна по сравнению с моносоединением кальция – арагонитом.

Таким образом, кристаллизация карбоната кальция при температуре 80 °С в присутствии ионов магния в соотношениях, близких к содержанию в природной пресной воде,

приводит к образованию магнезиального кальцита переменного состава и арагонита, который в исследуемых условиях является термодинамически наиболее устойчивой фазой. Как показали результаты выполненных исследований, по мере повышения pH от 7 до 9,5 количество арагонита в карбонате кальция уменьшается от 68 до 15 % и увеличивается доля магнезиального кальцита от 32 до 76 % (таблица).

Таблица – Фазовый состав осадка, полученного в присутствии полимеров при различных значениях pH (3 ч)

pH	Контроль	ПА ₅₀₀₀	ПЭГ ₂₀₀₀	ПА+ПЭГ
	Фазовый состав, %			
	аморфная фаза / магнезиальный кальцит / арагонит			
7,0	0/32/68	0/55/45	0/48/52	0/100/0
8,5	0/48/52	0/80/20	0/50/50	0/96/4
9,5	10/76/15	18 (В)*/64/18	10/89/1	2/98/0

* В – ватерит

Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что присутствие ПЭГ или ПА при кристаллизации оказывает существенное влияние на полиморфный состав осадка. Введение полимеров при pH 7,0 и 8,5 приводит к росту содержания магнезиального кальцита и уменьшению количества фазы арагонита. С ростом pH до 9,5 и увеличением содержания карбонат-ионов в растворе интенсивность образования и скорость роста кристаллов возрастает. В таких условиях процесс кристаллизации протекает очень быстро, что приводит к формированию и сохранению в растворе наряду с магнезиальным кальцитом и арагонитом аморфных фаз – $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а в случае ПА – ватерита (таблица).

Наблюдаемые изменения структуры осадка и морфологии кристаллов, образованных в присутствии композиции ПАК+ПЭГ, по сравнению с индивидуальными компонентами объясняется их совместным влиянием на механизм кристаллизации карбоната кальция. При взаимодействии кислородных атомов карбонатной группы с окружающими их атомами (например, ионами натрия, магния, гидроксильными группами ПЭГ, карбоксильными группами ПА), связи С–О перестают быть эквивалентными. Нарушение эквивалентности вследствие изменения углов и длин связей приводит к деформации карбонат-иона, что находит отражение в ИК спектре и может быть определено по изменению числа лоренцевых компонент n спектрального профиля: чем больше искажение спектрального профиля и числа n , тем больше нарушение кристаллической структуры и возникновение структурных дефектов в кристаллах.

В присутствии композиции ПАК+ПЭГ в спектрах карбонатных осадков увеличивается интенсивность полосы поглощения, характерной для органических карбонатов (1780 см^{-1}), что свидетельствует об участии полимеров (ПА и ПЭГ) в формировании кристаллических осадков карбонатов. ПА благодаря взаимодействию карбоксильной группы с катионом встраивается в кристаллическую решетку, искажая и замедляя формирование кристаллов. ПЭГ вносит существенный вклад в изменение формы карбонат-иона, что показал анализ ИК спектров осадка карбоната, полученного в присутствии данного полимера. Установлено, что для осадков, полученных в присутствии ПЭГ, характерно наличие полос поглощения так называемой бидентатно-хелатной формы карбонатов. Осадок такой формы образуется вследствие образования координационных соединений с участием неподеленных электронных пар кислорода гидроксильных групп ПЭГ.

Таким образом, кристаллизация карбоната кальция при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии ионов магния в соотношениях, близких к содержанию в природной пресной воде, приводит к образованию магнезиального кальцита переменного состава и арагонита, который в исследуемых условиях является термодинамически наиболее устойчивой фазой.

С ростом pH от 7 до 9,5 и увеличением содержания карбонат-ионов в растворе интенсивность образования и скорость роста кристаллов возрастает. Присутствие магния

приводит к снижению скорости кристаллизации и увеличению скорости образования зародышей кристаллов, которые растут с участием ионов магния и кальция, образуя мелкие кристаллы магнезиального кальцита. Влияние магния проявляется в изоморфном замещении ионов кальция в кристаллической решетке кальцита, что приводит к изменению скорости роста и формы кристаллов. В присутствии полимерной композиции осадок карбонатов образуется практически полностью в наименее стабильной форме магнезиального кальцита, что, вероятно, связано со способностью рассматриваемых органических полимерных соединений встраиваться в кристаллическую решетку, ограничивая участие молекул CaCO_3 в формировании кристаллов.

Список использованных источников

- 1 Hounslow M. J., Mumtaz H. S., Collier A. P., Barrick J. P., Bramley A. S. // *Chemical Engineering Science*. 2001. V. 56. P. 2543 – 2552.
- 2 Ридер Р.Д. Карбонаты: минералогия и химия. М.:Мир, 1987. 494 с.
- 3 Chena T., Neville A., Yuan M. // *J. Cryst. Growth*. 2005. V. 275. P. 1341–1347.
- 4 Wei H., Shena Q., Zhao Y., Wanga D., Xu D. // *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 250. P. 516-524.
- 5 Loste E., Wilson R. Seshadri R., Meldrum F. // *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 254. P. 206–218.

УДК 504.064.4:628.3

Е.В. Гапанович, науч. сотр., канд. техн. наук;
О.Г. Савич-Шемет, науч. сотр., канд. геогр. наук; Ю.П. Анцух, мл. науч. сотр.;
Е.В. Лаптик, стажер, мл. науч. сотр.
Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ СИСТЕМЫ ДОЖДЕВОЙ КАНАЛИЗАЦИИ Г. МИНСКА

Введение. Поверхностный (дождевой, талый) сток, формирующийся на урбанизированной территории, является значимым фактором загрязнения поверхностных водных объектов. В современных условиях интенсивного градостроительного развития крупных городов, его химический состав и уровень загрязнения определяется комплексом взаимосвязанных факторов: соотношением площадей различных функциональных зон, с тенденцией расширения жилых зон с высокой плотностью застройки; интенсивным развитием городской транспортной инфраструктуры на фоне видимого прироста парка личного автотранспорта; увеличением водонепроницаемых поверхностей, обуславливающих изменение водного баланса территории [1-3].

Организация отведения поверхностного стока с территории большого города путем создания системы дождевой канализации является сложной и многогранной задачей, для решения которой требуется всесторонний анализ условий и закономерностей формирования поверхностного стока с территории города, поиска путей достижения нормативного качества его очистки и др.

Структура водоотводящей системы дождевого стока г. Минска. Отведение поверхностных сточных вод с территории г. Минска осуществляется по отдельной схеме канализования городской территории, реализуется на основе самотечного принципа транспортирования водных потоков с использованием уклонов рельефа – наследуя ложбины стока и поймы малых рек – притоков р. Свислочь (рр. Лошицы, Мышки, Немиги, Переспы, Дrajни и др.) и непосредственно р. Свислочь.

В связи с этим структуру водоотводящей системы дождевого стока можно рассматривать как систему коллекторно-речной сети, состоящей как из природных, так и инженерных элементов, которыми являются:

- собственно, городские системы дождевой канализации;
- малые реки, частично или полностью заключенные в коллектор;