

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 628.16

ВЛИЯНИЕ ФОСФОНОВЫХ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

© 2016 г. А. Д. Воробьев*, О. Б. Дормешкин*, Е. В. Воробьева**, Д. В. Чередниченко**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск

**Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск

E-mail: avorobiov@belstu.by

Поступила в редакцию 03.04.2015 г.

Изучен механизм действия фосфоновых и карбоновых кислот на зародышеобразование и рост кристаллов карбонатных солей в условиях, моделирующих осадкообразование.

DOI: 10.7868/S0044457X16080213

Классическая модель кристаллизации мало-растворимых солей предусматривает несколько стадий процесса: образование субмикроскопических зародышей твердой фазы в условиях пересыщенного раствора (нуклеация), преодоление зародышами критического размера и формирование способных к росту кристаллов, их рост и агломерация [1, 2]. Форма кристалла определяется наименьшим значением поверхностной энергии, а его рост происходит вследствие образования двумерных зародышей, формирующих новые плоскости кристаллизации. Молекулярно-кинетическая теория Гиббса и Фольмера [3, 4] предполагает, что кристалл растет благодаря адсорбции вещества из раствора на изломах поверхности либо на ступенях роста, так называемых “активных центрах” кристалла. Диффузионная теория кристаллизации основана на зависимости скорости роста кристаллов от скорости диффузии растворенных веществ через объем среды к поверхности кристаллов и вдоль поверхности [5]. Согласно дислокационной теории, которая в наибольшей степени сочетается с полученными нами данными, рост кристаллов обусловлен наличием дислокационной ступеньки на поверхности, которая перемещается параллельно самой себе: рост кристалла осуществляется по спирали [6–8]. Замедление или прекращение роста кристалла могут вызвать искусственно введенные в систему ингибиторы кристаллизации, молекулы которых способны адсорбироваться на поверхности растущих кристаллов, выступая в роли “стопоров”, а в определенных случаях (при расстоянии между адсорбированными молекулами менее двукратного радиуса кривизны ступени роста) и вовсе блокировать рост зародышей.

Для того чтобы предотвратить или замедлить рост зародышей кристаллов, необходимо исполь-

зовать ингибиторы, молекулы которых способны встраиваться в кристаллическую решетку, изменяя ее параметры. Известно, что к таким соединениям относятся фосфонаты и карбоновые кислоты, содержащие функциональные группы, геометрически подобные карбонат-ионам [9]. Несмотря на значительное количество публикаций о механизме кристаллизации карбоната кальция в присутствии различных соединений, практически нет объяснений, почему эффективность ингибирующего действия карбоновых кислот ниже, чем фосфонатов, и какое влияние на кристаллизацию карбонатов оказывают эти соединения при их совместном присутствии.

В данной статье излагаются результаты исследования влияния фосфонатов, карбоновых кислот и их композиций на фазовый состав и структуру осадка карбоната кальция, формирующегося в их присутствии. Исследование композиций позволило расширить представления о механизме ингибирующего действия соединений различных классов и разработать новые ингибиторы осадкообразования для практического использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания модельной системы в работе использовали бидистиллированную воду, хлорид кальция, шестиводный хлорид магния, гидрокарбонат кальция, все реагенты марки “ч. д. а.”. Суммарная концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе составляла 0.1 моль/л, отношение $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 3.7$. Значение pH 9.0 регулировали 0.1 н растворами гидроксидов натрия и соляной кислоты. Рассчитанные объемы растворов солей хлоридов кальция, магния, ингибитора и гидрокарбоната натрия смешивали в стеклянном стакане объемом 1000 мл

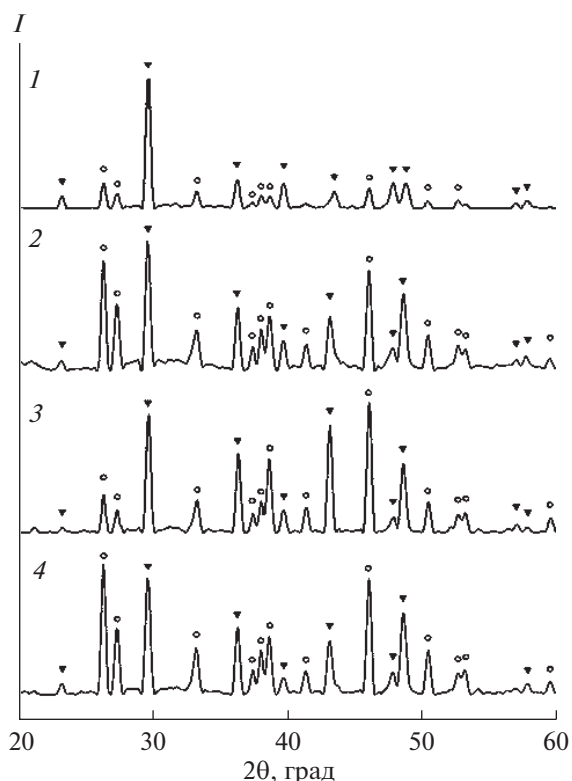


Рис. 1. Рентгенограммы кристаллического осадка карбоната кальция. ▼ – кальцит; ○ – арагонит. Добавки (концентрация, мг/л): 1 – без добавок, 2 – АТМФ (0.2), 3 – АК (0.4), 4 – АТМФ (0.2) + АК (0.4).

при комнатной температуре, быстро нагревали и термостатировали ($80 \pm 5^\circ\text{C}$) в течение 3 ч, после чего оставляли остывать в течение 1 сут. Следует отметить, что процесс кристаллообразования в системе начинался лишь по достижении заданной температуры. Далее осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре.

В качестве ингибиторов осадкообразования использовали фосфоновые кислоты (далее – фосфонаты) – оксиэтилидендифосфоновую (ОЭДФ) и аминотриметилфосфоновую (АТМФ) и дикарбоновые кислоты – янтарную (ЯК), адипиновую (АК) и себациновую (СК) (Sigma-Aldrich).

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли при помощи дифрактометра D8 Advance Bruker AXS. Погрешность измерений составляла $\pm 0.01^\circ 2\theta$. На дифрактограммах кристаллического осадка карбоната кальция в качестве характеристических пиков использовали: для кальцита $2\theta = 29.4^\circ$, для арагонита $2\theta = 26.2^\circ$. 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 многофаз-

ных порошковых образцов “Quan”, входящих в состав программного продукта “WinXrow”.

Поверхность и структуру образцов карбонатных осадков исследовали на сканирующем электронном микроскопе с низковакуумным режимом работы JSM-5610 6 LV (Япония) (увеличение в 500 раз).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рентгенограмм на рис. 1 видно, что кристаллический осадок, полученный без добавок ингибитора, обогащен фазой кальцита. В осадке без добавок, полученном через разные промежутки времени (по нашим данным, с увеличением продолжительности обработки более 6 ч фазовый состав осадка не меняется), арагонита образуется меньше, чем кальцита. Рассчитанное соотношение масс арагонита и кальцита для системы без добавок составляет 0.6 : 1.

В связи с тем что взаимодействие карбонатной группы с окружающими атомами нарушает эквивалентность связей С–О, при формировании кристаллической структуры возрастает степень искажения карбонатного иона, что является причиной ростовой диссимметризации кристаллов [9, 10].

Арагонит по сравнению с кальцитом имеет более сложную кристаллическую структуру, координационное число кальция в карбонатной группе в данной модификации увеличивается, что приводит к увеличению расстояния между ионами, уменьшению энергии кристаллической решетки, ростовой диссимметризации и, как следствие, изменению фазового состава карбоната кальция.

В присутствии органических фосфонатов содержание фазы арагонита увеличивается через 1 ч в 2.1–2.4 раза, через 3 ч в 2.3–3.3 раза и через 6 ч в 2–3 раза (таблица). При равных концентрациях в системе ОЭДФ, имеющая в своем составе две фосфонатные группы, обладает меньшей эффективностью по сравнению с АТМФ, включающей три функциональные группы, что может быть обусловлено следующими причинами.

Образующиеся в процессе кристаллизации карбоната кальция ионы на поверхности частиц в гидратированной форме $-\text{Ca}(\text{OH})_2^+$ и $-\text{CO}_3(\text{OH})_2^-$ формируют гидратную оболочку, препятствующую взаимодействию слабо заряженных ионов с зародышем кристалла. В исследуемом диапазоне значений pH (8–9) АТМФ и ОЭДФ находятся в диссоциированном состоянии и на одну молекулу АТМФ приходится две наиболее активные депротонированные группы $(\text{PO}_3)^{2-}$, а в случае с ОЭДФ – одна [11, 12]. Исходя из этого можно сделать вывод, что влияние фосфонатов на фазовый состав определяется главным образом количеством действующих функциональных групп и не зависит от их пространственного расположения в молекуле.

Соотношение фаз арагонит/кальцит в карбонате с добавками дикарбоновых кислот (янтарной, себациновой, адипиновой) мало отличается от указанного соотношения для систем без добавок. Энергия адсорбции карбоновых кислот значительно ниже по сравнению с органофосфатами, и молекулы с двумя карбоксильными группами, по-видимому, не способны проникнуть через гидратную оболочку образующихся кристаллов, поскольку для взаимодействия с поверхностью в молекуле необходимо наличие 15 и более карбоксильных групп [12]. Это объясняет отсутствие заметного влияния дикарбоновых кислот на фазовый состав осадка даже при высокой концентрации карбоновых кислот по сравнению с фосфоновыми добавками. Для исследования ингибирующего действия композиций фосфоната с карбоновой кислотой выбраны АТМФ и адипиновая кислота, которые способствуют образованию арагонита в системе в большей степени, чем другие исследуемые добавки.

Как видно из таблицы, осадок, полученный в присутствии АТМФ с АК, содержит больше арагонита, чем осадки с отдельными компонентами. Согласно принципу структурно-геометрического подобия, эпитаксия (рост кристаллического слоя на инородной поверхности) возможна при различиях в параметрах кристаллической решетки не более 10–15%. От разницы параметров кристаллических решеток зависит степень пересыщения, при которой начинается собственно процесс кристаллообразования. Так, несоответствие по отношению к оксиду железа (железосодержащие продукты процесса коррозии на металлических теплопередающих поверхностях в охлаждающих водооборотных системах) для различных полиморфных модификаций карбоната кальция составляет: арагонита – 12%, кальцита – 2% [13]. В связи с разницей параметров кристаллических решеток эпитаксиальный рост арагонита происходит при большем значении пересыщения в системе по сравнению с фазой кальцита. Таким образом, в присутствии ингибитора с увеличением содержания фазы арагонита возрастает вероятность образования неправильных кристаллических структур, характеризующихся большим количеством дислокаций несоответствия, что влияет на адгезию, прочностные характеристики отложений и массу осадка.

При добавлении в систему органических кислот (адипиновой и полиакриловой (ПАК)) масса образующегося осадка практически не меняется (рис. 2).

Фосфонаты уменьшают массу образующегося осадка в 1.5–2 раза, причем этот эффект усиливается с увеличением концентрации добавки. При использовании композиции ингибиторов АТМФ и АК масса осадка снижается более чем в 6 раз. Уменьшение массы осадка обусловлено, по-видимому, тем, что микрокристаллы не достигают

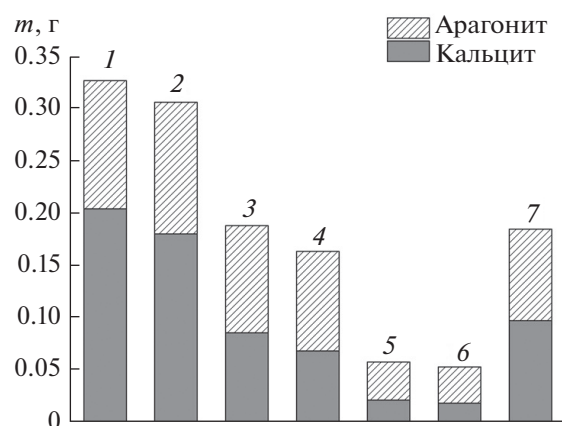


Рис. 2. Гистограммы распределения массы и фазового состава осадков карбоната кальция в зависимости от вида добавки. Добавки (концентрация, мг/л): 1 – без добавок, 2 – АК (5.0), 3 – ОЭДФ (0.05), 4 – АТМФ (0.05), 5 – АТМФ (0.2), 6 – АТМФ (0.05) + АК (5.0), 7 – ПАК (0.1).

размеров критического зародыша и растворяются до начала формирования кристаллов. Описанный эффект больше характерен для фосфонатов, чем для карбоновых кислот, что объясняется различным механизмом действия указанных классов соединений.

Структура осадка, сформированного в присутствии дикарбоновой кислоты (АК), практически не отличается от осадка без добавок (рис. 3а, 3в).

Фазовый состав осадка карбоната кальция

Наименование и концентрация (мг/л) добавки	Соотношение фаз арагонит/кальцит		
	1 ч	3 ч	6 ч
Без добавок	0.9 : 1	0.6 : 1	0.6 : 1
ОЭДФ (0.05)	1.9 : 1	1.4 : 1	1.2 : 1
АТМФ (0.05)	2.0 : 1	1.6 : 1	1.4 : 1
АТМФ (0.2)	2.2 : 1	2.0 : 1	1.8 : 1
АК (5.0)	1.0 : 1	0.9 : 1	0.9 : 1
ЯК (5.0)	0.8 : 1	0.5 : 1	0.6 : 1
СК (5.0)	0.7 : 1	0.5 : 1	0.5 : 1
АК (10.0)	1.0 : 1	0.8 : 1	0.9 : 1
ЯК (10.0)	0.8 : 1	0.6 : 1	0.7 : 1
СК (10.0)	0.9 : 1	0.6 : 1	0.6 : 1
АТМФ (0.05) + АК (5.0)	2.4 : 1	2.2 : 1	1.9 : 1

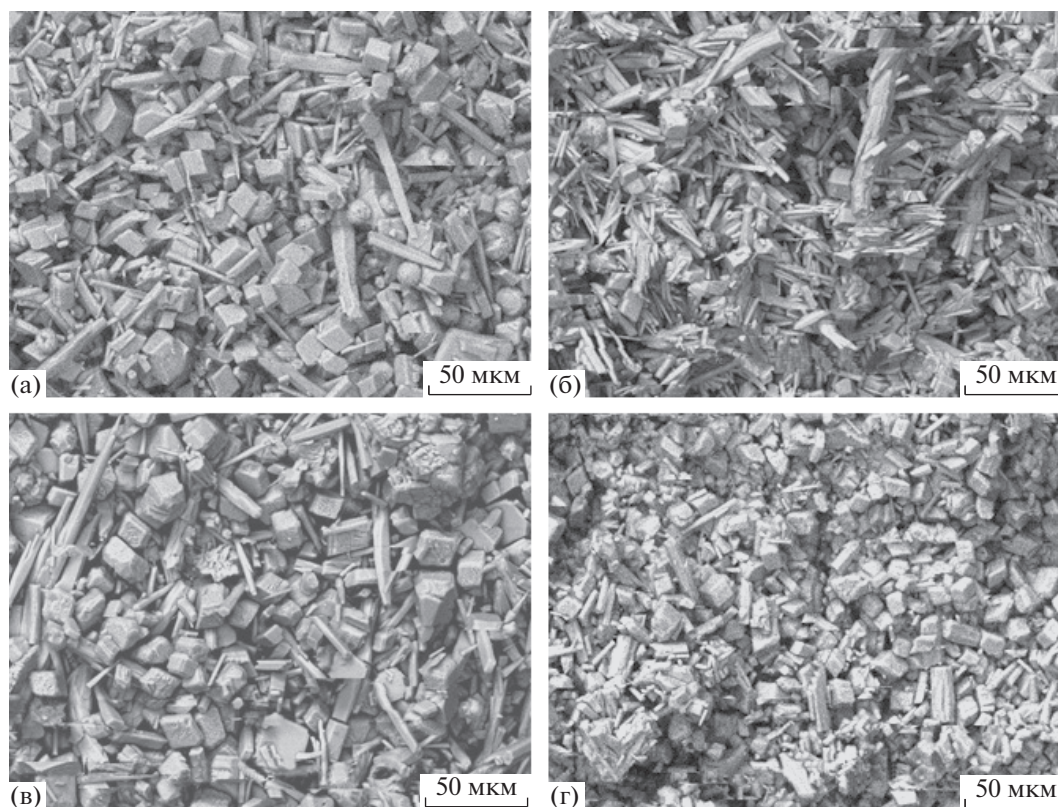


Рис. 3. Фотографии ($\times 500$) осадка карбоната кальция. Добавки (концентрация, мг/л): а – без добавок, б – АТМФ (0.05), в – АК (5.0), г – АТМФ (0.05) + АК (5.0).

На рис. 3а, 3в видны кристаллы преимущественно кубической сингонии с размерами грани 8–12 мкм. В системе с фосфонатами формируется больше мелких агрегатов игольчатого вида (рис. 3б). Длина игольчатых кристаллов, как видно из рисунка, не превышает 35 мкм, ширина – 4–5 мкм. В осадке, полученном в системе в присутствии композиции АТМФ и АК, образуются мелкие кристаллы неправильной, “разрушенной” формы (рис. 3г) размером 4–7 мкм – вдвое меньшим, чем в контрольном эксперименте.

Наблюдаемые изменения фазового состава и структуры осадка, образованного в присутствии композиции фосфоната с адипиновой кислотой, по сравнению с компонентами можно объяснить их взаимным влиянием на механизм кристаллизации карбоната кальция. Адсорбированные на поверхности молекулы АТМФ нарушают водную оболочку кристаллов карбонатов, делая ее более доступной для молекул дикарбоновой кислоты, которые, в свою очередь, способны образовывать многочисленные растворимые хелатные комплексы с ионами кальция, расположенными в узлах кристаллической решетки. Благодаря комплексообразующему действию двухосновных карбоновых

кислот происходит выщелачивание ионов кальция, что приводит к разрыхлению поверхности осадка и разрушению образующихся кристаллов.

Таким образом, влияние карбоновых кислот на механизм ингибирующего кристаллизацию действия органофосфатов выражается в повышении содержания метастабильной фазы арагонита, уменьшении массы образующегося осадка карбоната кальция и изменении формы кристаллов по сравнению с органофосфатами без добавок АК. Это обусловлено изменением направления процесса кристаллизации на стадии зародышеобразования, когда композиция повышает уровень критического пересыщения в системе вследствие блокировки зародышей кристаллизации фосфонатами и растворения зародышей при взаимодействии с кислотой. На стадии роста кристаллов воздействие композиции продолжается в форме встраивания молекул органофосфата в кристаллическую решетку и благодаря комплексообразующей способности карбоновой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mullin J.W.* Crystallization. India: Elsevier, 2001. 600 p.

2. *Erdemir D., Lee A.Y., Myerson A.S.* // *Acc. Chem. Res.* 2009. V. 42. № 5. P. 621.
3. *Шубников А.В.* Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975. 407 с.
4. *Reyhani M., Oliveira A., Parkinson G. et al.* // *Intern. J. Modern Phys.* 2002. V. 16. № 1. P. 25.
5. *Чернов А.А.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1985. 3 т. 408 с.
6. *Risthaus P., Bosbach D., Becker, U., Putnis, A.* // *Colloids Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects.* 2001. V. 191. № 3. P. 201.
7. *Raoux S., Wuttig M.* *Phase Change Materials: Science and Application.* US: Springer, 2010. 430 p.
8. *Schmelzer J.W.P.* *Nucleation Theory and Applications.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 472 p.
9. *Штукенберг А.Г.* Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. СПб.: СПб. гос. ун-т, 2009. 39 с.
10. *Plank J., Bassioni G.* // *Zeit. Naturforsch. B.* 2007. V. 62. № 10. P. 1277.
11. *Wen R., Deng S., Zhu Z. et al.* // *Chem. Res. Chin. Univ.* 2004. V. 20. № 1. P. 36.
12. *Browning F.H., Fogler H.S.* // *Langmuir.* 1996. V. 12. № 21. P. 5231.
13. *Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е.* Справочник химика. В 6 т. М.: Химия, 1968. Т. 6.