

На правах рукописи

Кекин Павел Александрович

**Кристаллизация карбоната кальция
в технологических водных системах**

05.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Почиталкина Ирина Александровна, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Первов Алексей Германович, профессор кафедры «Водоснабжение и водоотведение» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета

кандидат химических наук, профессор
Беренгартен Михаил Георгиевич, профессор кафедры «Аппаратурное оформление и автоматизация технологических производств» Московского политехнического университета

Ведущая организация: Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт

Защита состоится «28» февраля 2018 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте университета <http://diss.muctr.ru/author/217>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.05

О.В. Яровая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Вода является одним из самых востребованных ресурсов в быту и промышленности. Содержание карбоната кальция в воде большинства природных водоемов близко к уровню его насыщения. В силу обратного характера растворимости CaCO_3 , повышение температуры такой воды при использовании приводит к ее пересыщению, что вызывает кристаллизацию и образование отложений на внутренних поверхностях оборудования, снижая эффективность его работы.

Противоречивость литературных данных о растворимости карбоната кальция длительное время является предметом дискуссий и в значительной мере связана с различными методологическими подходами определения содержания ионов кальция в растворе при изучении процессов растворения и кристаллизации исследуемой соли. При определении равновесной концентрации CaCO_3 приготовлением насыщенного раствора соли в дистиллированной воде в системе создается рН, близкий к нейтральному значению. В случае определения равновесной концентрации путем химического осаждения, например, из растворов хлорида кальция и карбоната натрия, водородный показатель системы будет существенно выше. Карбонат-ион в водной среде подвергается гидролизу, придавая ей щелочную реакцию, что отражается на растворимости карбоната кальция. К моменту завершения реакции образования карбоната кальция в системе присутствует сильный электролит NaCl , определяющий ионную силу раствора, которая оказывает влияние на средний ионный коэффициент активности, что также влияет на величину растворимости карбоната кальция. Образование метастабильных форм CaCO_3 создает дополнительные сложности аналитического определения равновесной концентрации ионов кальция.

Поэтому изучение кинетики кристаллизации CaCO_3 и расчет основных кинетических параметров представляют значительный интерес для ряда естественнонаучных и прикладных дисциплин.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах по образующейся твердой фазе и изучении влияния физико-химических факторов на модификацию и морфологию CaCO_3 .

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка оригинальной методики оценки изменения размера частиц CaCO_3 в процессе кристаллизации, сочетающей методы динамического светорассеяния и оптической микроскопии. Оценка достоверности полученных результатов сопоставлением с результатами исследования кинетики кристаллизации CaCO_3 по жидкой фазе.

2. Изучение кинетики кристаллизации CaCO_3 с использованием разработанной методики, расчет основных кинетических параметров и подбор математического описания процесса.

3. Исследование влияния физико-химических факторов на процессы образования зародышей (нуклеации) CaCO_3 , формирования структуры и роста образующихся частиц. Поиск условий синтеза CaCO_3 заданной модификации и морфологии.

4. Поиск и определение эффективной концентрации ингибитора кристаллизации солей.

Научная новизна

1. Разработана оригинальная методика изучения кинетики процессов образования и кристаллизации CaCO_3 из пересыщенных водных растворов путем контроля размера частиц твердой фазы в процессе кристаллизации.

2. Впервые получена зависимость размера частиц CaCO_3 в диапазоне от 0,8 нм до 0,1 мм с момента начала детектирования до состояния равновесия для различных степеней пересыщения.

3. Впервые предложено математическое описание кинетики процессов зарождения и роста частиц карбоната кальция с учетом изменения их площади поверхности.

4. С помощью комплексного анализа жидкой фазы уточнены кинетические параметры процессов зарождения и роста частиц CaCO_3 в температурном диапазоне 25 – 45°C для различных степеней пересыщения.

5. Уточнены границы температурно-концентрационных диапазонов, определяющих процесс формирования CaCO_3 заданной модификации и морфологии.

Практическая значимость работы

1. Предложен новый метод изучения кинетики процессов кристаллизации CaCO_3 из пересыщенных водных растворов, который применим к изучению аналогичных процессов других малорастворимых соединений.

2. Определены сочетания условий осаждения CaCO_3 (температура, соотношение компонентов, водородный показатель, ионная сила раствора), позволяющие регулировать морфологию, дисперсность и кристаллическую структуру образующегося осадка.

3. Уточнено значение равновесной концентрации карбоната кальция в водном растворе при химическом осаждении равное $0,575 \pm 0,01$ ммоль/л, позволяющее корректировать известные литературные данные.

4. Разработан способ определения эффективной концентрации антискаланта для предотвращения кристаллизации малорастворимых соединений в технологическом оборудовании.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика оценки размера частиц CaCO_3 и площади поверхности твердой фазы в процессе кристаллизации, заключающаяся в комбинировании методов динамического светорассеяния и оптической микроскопии.

2. Результаты физико-химического исследования систем $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2\text{—NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$, изучения влияния условий на формирование полиморфных модификаций CaCO_3 .

3. Результаты кинетического эксперимента и расчета кинетических параметров процесса кристаллизации CaCO_3 из пересыщенных водных растворов по жидкой и твердой фазам с учетом изменения площади поверхности образующихся частиц.

4. Влияние pH среды, соотношения реагентов в реакции образования карбоната кальция, степени пересыщения растворов и температуры на кристаллическую структуру, морфологию и дисперсность осадков CaCO_3 различных модификаций.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в разработке методик изучения процесса кристаллизации карбоната кальция и их

использования для получения экспериментальных данных по водно-солевым системам в интервале температур 25–45°C, выявления морфологических особенностей осажденной фазы и интерпретации полученных результатов, а также в подготовке и оформлении материалов исследований к публикации и для представления на научных конференциях.

Исследования выполнены за время обучения в очной аспирантуре в период 2013–2017 гг. в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-МКХТ» (г. Москва, 2014, 2015, 2016), XIX Международной конференции, студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2012), II конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, 2012), научно-практическом семинаре «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты» (г. Москва, ОАО «НИУИФ имени профессора Я.В. Самойлова», 2014), международной конференции «Laser Optics» (г. Санкт-Петербург, 27 июня – 01 июля 2016 г.).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 10 научных статей, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц и 36 рисунков и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 142 библиографических ссылок и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель, основные задачи исследования, основные подходы и методы их решения, показана научная новизна и практическая значимость.

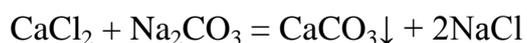
В первой главе на основании литературных источников рассмотрены основные физико-химические свойства карбоната кальция, его полиморфизм, физико-химические основы процесса кристаллизации карбоната кальция из пересыщенных водных растворов, факторы, на него влияющие, методы аналитического контроля, а также кинетика процесса.

Во второй главе приведены объекты и методы исследований, а также условия получения осажденных образцов карбоната кальция.

Жидкую фазу исследуемых систем анализировали химическим, потенциометрическим и кондуктометрическим методами. Оценка размера частиц карбоната кальция в диапазоне 0,8 нм – 100 мкм осуществлялась методами динамического рассеяния оптического излучения и оптической микроскопии, для исследования осажденной фазы использовались методы рентгенографии, оптической и электронной микроскопии.

В третьей главе представлены исследования формальной кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах и влияния условий синтеза на характеристики осажденной фазы.

Раздел 3.1. Модельные системы готовились смешиванием растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 одинаковой молярной концентрации и объема. Твердая фаза образовалась в соответствии с уравнением реакции:



Степени пересыщения модельных систем (X) рассчитывались по отношению к равновесной концентрации $c^*_{\text{лит}}(\text{CaCO}_3) = 5,60 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25°C, взятой из литературных источников.

Исходные растворы хлорида кальция и карбоната натрия готовились на фоне ионной силы, создаваемой хлоридом натрия ($c(\text{NaCl}) = 0,10$ моль/л), что обеспечивало постоянное значение коэффициента активности каждого из ионов. Активность

твердого карбоната кальция принималась равной единице. Расчет ионной силы (I) модельных растворов и среднеионных коэффициентов активности (γ_{\pm}) по расширенному уравнению Дебая-Хюккеля показал, что отклонение полученных значений в начале ($I_{\text{н}}, \gamma_{\pm\text{н}}$) и конце ($I_{\text{к}}, \gamma_{\pm\text{к}}$) эксперимента не превышало 1,5%. Например, для раствора шестикратного пересыщения полученные значения составили $I_{\text{н}} = 0,103$ моль/кг, $\gamma_{\pm\text{н}} = 0,801$, $I_{\text{к}} = 0,101$ моль/кг, $\gamma_{\pm\text{к}} = 0,803$. Кинетический эксперимент проводился в изолированном от атмосферы реакторе объемом 300 мл, термостатируемом с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$, при температурах 25, 35 и 45°C и контролируемых значениях водородного показателя ($\text{pH} = 10,0$, ошибка эксперимента 3,69%) и удельной электропроводности раствора ($\kappa = 842,4$ мкСм/см, ошибка эксперимента 4,2%). Схема установки для проведения физико-химических измерений представлена на рис. 1.

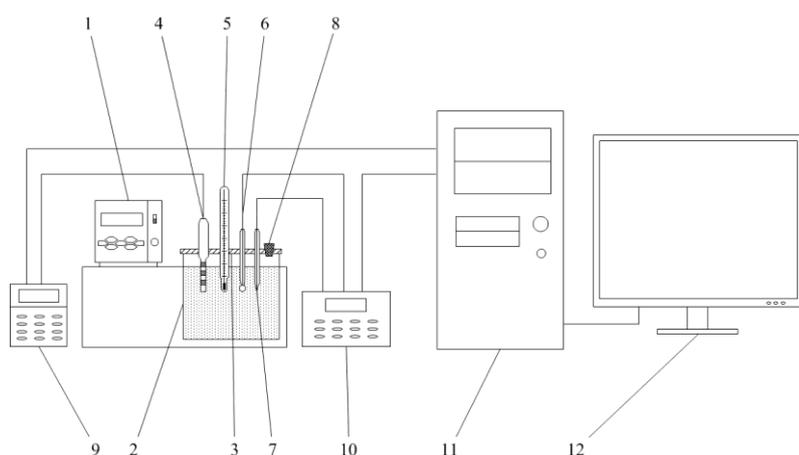


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – термостат, 2 – измерительная ячейка с крышкой 3, 4 – электрод кондуктометра, 5 – термометр, 6 – стеклянный электрод, 7 – электрод сравнения, 8 – отверстие для отбора проб, 9 – кондуктометр, 10 – иономер, 11 – персональный компьютер, 12 – монитор.

Кинетика образования и кристаллизации карбоната кальция в водном растворе исследовалась путем отбора и анализа проб. Объем аликвоты (1,0 мл) практически не влиял на протекание процесса. Во избежание ошибки определения, каждую аликвоту предварительно центрифугировали, фугат подвергался анализу на содержание ионов кальция по стандартной методике комплексометрическим методом.

По усредненным данным трех параллельных опытов $c(\text{Ca}^{2+}) = f(\tau)$ для каждой степени пересыщения (рис. 2) и температуры (рис. 3) построены кинетические зависимости, на которых можно выделить три периода протекания процесса. Период индукции – образование и разрастание зародышей кристаллов карбоната кальция, в течение которого концентрация ионов Ca^{2+} в растворе изменялась незначительно.

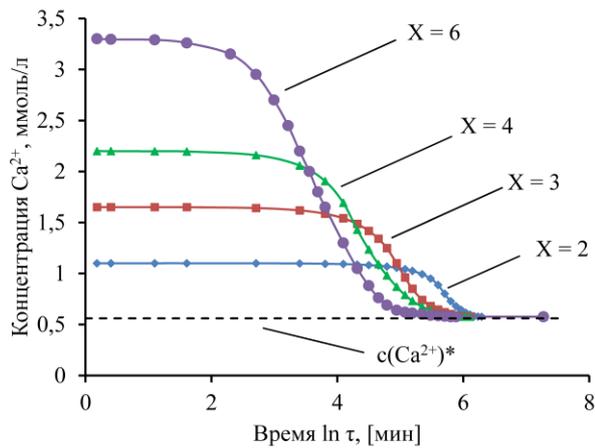


Рис. 2. Кинетика снятия пересыщения CaCO_3 в растворах при $t = 25^\circ\text{C}$. $c(\text{Ca}^{2+})^*$ – $c^*_{\text{лит}}(\text{CaCO}_3)$.

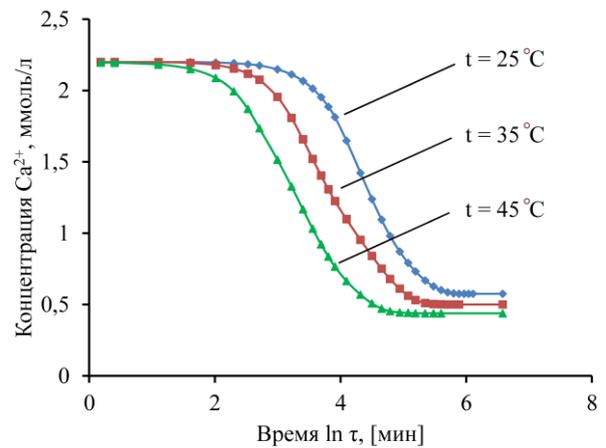


Рис. 3. Влияние температуры на кинетику снятия пересыщения CaCO_3 в растворе ($X = 4$).

Период массовой кристаллизации карбоната кальция характеризовался резким падением текущей концентрации ионов Ca^{2+} в растворе, и выход на равновесие – временем достижения равновесной концентрации ($c^*_{\text{эсп}}(\text{CaCO}_3) = 5,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25°C). Подобраны функции $\tau_{\text{инд}} = 69,062 \exp(-0,061t)$ ($r^2 = 0,999$) и $\tau_{\text{кр}} = 989,21 \exp(-0,043t)$ ($r^2 = 0,999$), описывающие влияние температуры на периоды индукции и кристаллизации соответственно.

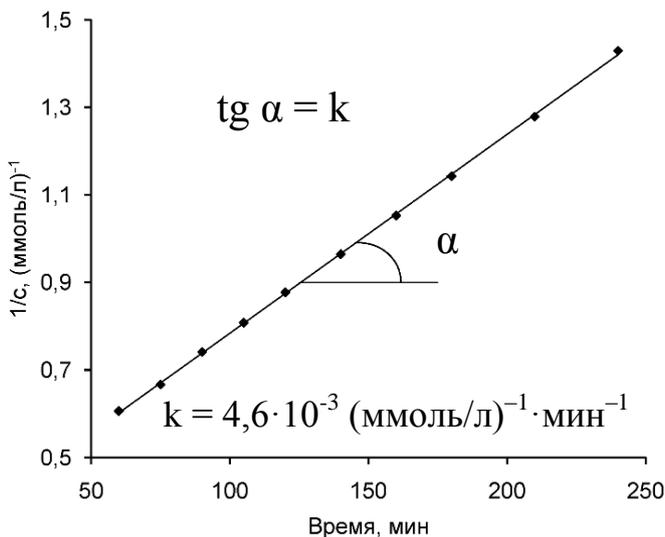


Рис. 4. Описание экспериментальных данных кинетическим уравнением второго порядка.

Установлено, что величина $1/c$ как функция от времени описывается линейной зависимостью (рис. 4) для промежутка от 60 до 240 минут при $X = 4$, что указывает на второй порядок реакции. По тангенсу угла наклона прямой рассчитана константа скорости реакции: $k = 4,60 \cdot 10^{-3}$ $(\text{ммоль/л})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а по ней – период полупревращения в соответствии с формулой $\tau_{1/2} = 1/(kc_0)$.

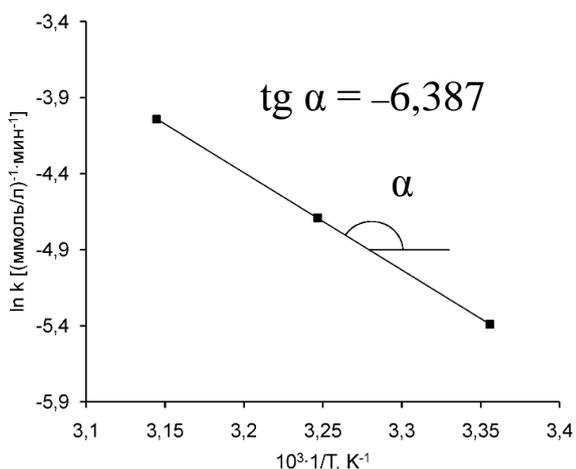


Рис. 5. Графическое определение энергии активации.

По экспериментальным данным для 25, 35 и 45°C определены константы скоростей и энергия активации $E_a = 53,1$ кДж/моль (рис. 5). Из этих данных видно, что увеличение температуры проведения процесса, при прочих равных условиях, приводит к уменьшению равновесной концентрации ионов кальция в растворе и сокращению времени, необходимого для ее достижения.

Раздел 3.2. Для выявления особенностей образования и кристаллизации карбоната кальция, параллельно анализу водного раствора наблюдали процессы зарождения и роста кристаллов с помощью двух независимых методов, основанных на разных физических принципах и имеющих различные рабочие диапазоны измерений. Методом динамического рассеяния оптического излучения определяли размер частиц от 0,8 нм до 6,5 мкм, методом оптической микроскопии – в диапазоне от 1 до 100 мкм. Схемы установок для наблюдения за размером частиц твердой фазы представлены на рисунках 6 и 7.

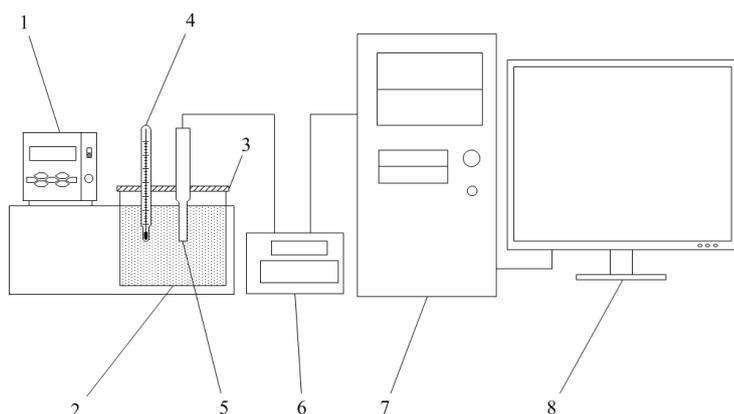


Рис. 6. Схема экспериментальной установки: 1 – термостат, 2 – измерительная ячейка с крышкой 3, 4 – термометр, 5 – датчик лазерного анализатора частиц 6, 7 – персональный компьютер, 8 – монитор.



Рис. 7. Установка для проведения микроскопических измерений.

Первым методом с использованием лазерного анализатора частиц Nanotrac ULTRA определялся индукционный период как время появления первых

регистрируемых прибором частиц с момента смешения исходных растворов. Каждые 30 секунд получали текущую гистограмму распределения частиц по размерам (рис. 8), в результате обработки которой в программной среде Microtrac FLEX находили значение размера частиц, соответствующее максимальному их содержанию в системе в данный момент времени.

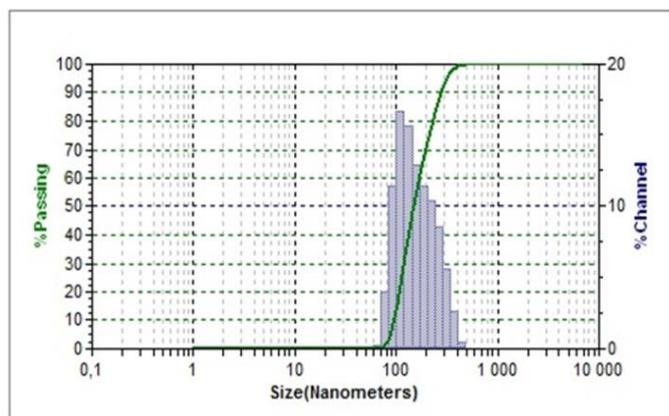


Рис. 8. Гистограмма распределения частиц твердой фазы по размерам.

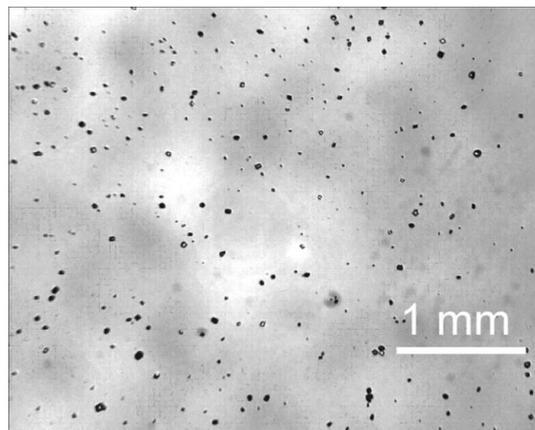


Рис. 9. Микрофотография, полученная с помощью оптического микроскопа.

Вторым методом осуществлялось визуальное наблюдение за ростом частиц при помощи оптического микроскопа (x40) с периодической фотофиксацией. Снимки обрабатывали в программной среде APFill Ink Coverage Meter. На каждом из полученных фотоснимков (рис. 9) производился подсчет количества видимых частиц карбоната кальция и определялся их размер. С течением времени количество снимков и интервал времени между ними выбирались опытным путем.

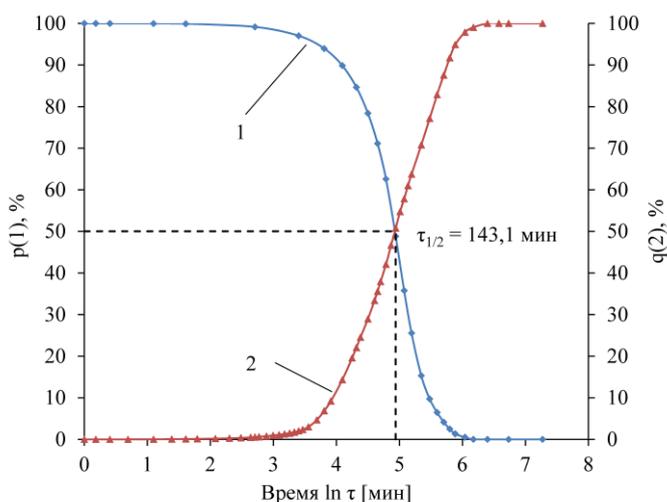


Рис. 10. Кинетика образования и роста частиц CaCO_3 в процессе спонтанного снятия пересыщения ($X = 3$) при $t = 25^\circ\text{C}$

По данным кинетических экспериментов, выполненных анализом жидкой и твердой фаз, строили графические зависимости концентрации ионов кальция в растворе от времени (рис. 10, кривая 1), а также размера частиц карбоната кальция от времени (рис. 10, кривая 2) при температуре 25°C и $X = 3$. Кинетические кривые $c(\text{Ca}^{2+}) = f(\tau)$ и

$r(\text{CaCO}_3) = f(\tau)$, полученные для растворов 2, 4 и 6-кратного пересыщения, имели аналогичный характер.

Обе зависимости (рис. 10) приведены в относительных единицах. Текущую долю избыточной концентрации ионов кальция по отношению к равновесной (p , %) и отношение текущего размера частиц к равновесному (q , %) рассчитывали по формулам:

$$p = \left(1 - \frac{c_0 - c_i}{c_0 - c^*}\right) \cdot 100\% \qquad q = \frac{r_i}{r^*} \cdot 100\%$$

где c_0 , c_i и c^* – концентрация ионов кальция в водном растворе (ммоль/л) начальная, текущая и равновесная соответственно, r_i и r^* – размер частиц карбоната кальция (мкм) текущий и равновесный соответственно. За равновесное значение принималась стабильная величина, предельно достигаемая в ходе эксперимента, то есть линейный размер самого большого агломерата ($c^* = 0,575$ ммоль/л, $r^* = 72,4$ мкм).

Обстоятельство пересечения двух кривых в точке полупревращения, соответствующей 50% равновесного размера частиц и 50% убыли начальной избыточной концентрации определяемых ионов, подтверждает корректность результатов анализа жидкой и твердой фаз. Аналогичная картина наблюдалась и для других степеней пересыщения в рассмотренном нами диапазоне. Следует отметить, что период полупревращения, рассчитанный в разделе 3.1. соответствует величине $\tau_{1/2}$, определенной по графической зависимости (рис. 10).

Раздел 3.3. Определение кинетических параметров процесса кристаллизации.

Поскольку кристаллизация является гетерогенным процессом, с увеличением степени пересыщения растворов наблюдается увеличение площади поверхности частиц и константы скорости реакции. В связи с этим представлялось целесообразным отнести полученные значения констант к поверхности образующейся фазы, соответствующей заданной степени пересыщения.

Расчет поверхности частиц для определения приведенной константы скорости ($k' = k/S$) осуществляли при допущении, что они имеют сферическую форму и непористую структуру. Полученные в результате значения k' практически не отличаются друг от друга (таблица 1). Это подтверждает, что принятые нами для расчета поверхности допущения не приводят к существенным погрешностям.

Среднее значение приведенной константы скорости для периода массовой кристаллизации составляет $1,972 \cdot 10^{-3} \text{ (ммоль/л)}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Таблица 1.

Кинетические параметры процесса кристаллизации CaCO_3 при 25°C . ($P = 0,95$)

X	$k \cdot 10^3$, $(\text{ммоль/л})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$k' \cdot 10^3$, $(\text{ммоль/л})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$	$\tau_{1/2}(\text{ж. ф.})$, МИН	$\tau_{1/2}(\text{тв. ф.})$, МИН	c^* , ММОЛЬ/Л
2	$2,9 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$	$268,0 \pm 10,8$	$270,2 \pm 12,1$	$0,575 \pm 0,01$
3	$3,9 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,5$	$143,2 \pm 8,8$	$140,3 \pm 9,2$	$0,575 \pm 0,01$
4	$4,6 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,3$	$93,1 \pm 5,7$	$93,8 \pm 8,3$	$0,575 \pm 0,01$
6	$6,8 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,4$	$49,3 \pm 4,7$	$49,6 \pm 5,2$	$0,575 \pm 0,01$

Относительная длительность процесса кристаллизации карбоната кальция, зависимость скорости от исходной концентрации, низкий температурный коэффициент, а также влияние скорости перемешивания на константу скорости кристаллизации, отмеченное нами ранее, позволяют предположить внешнедиффузионную область протекания процесса, что согласуется с рядом работ.

Раздел 3.4. Влияние условий синтеза на кристаллическую структуру, дисперсность и морфологию осажденного карбоната кальция.

При стехиометрическом соотношении ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} во всех исследованных системах при выполнении кинетического эксперимента образовывался кальцит (рис. 11). Изменение температуры и степени пересыщения в рассмотренных интервалах не влияли на характеристики твердой фазы.

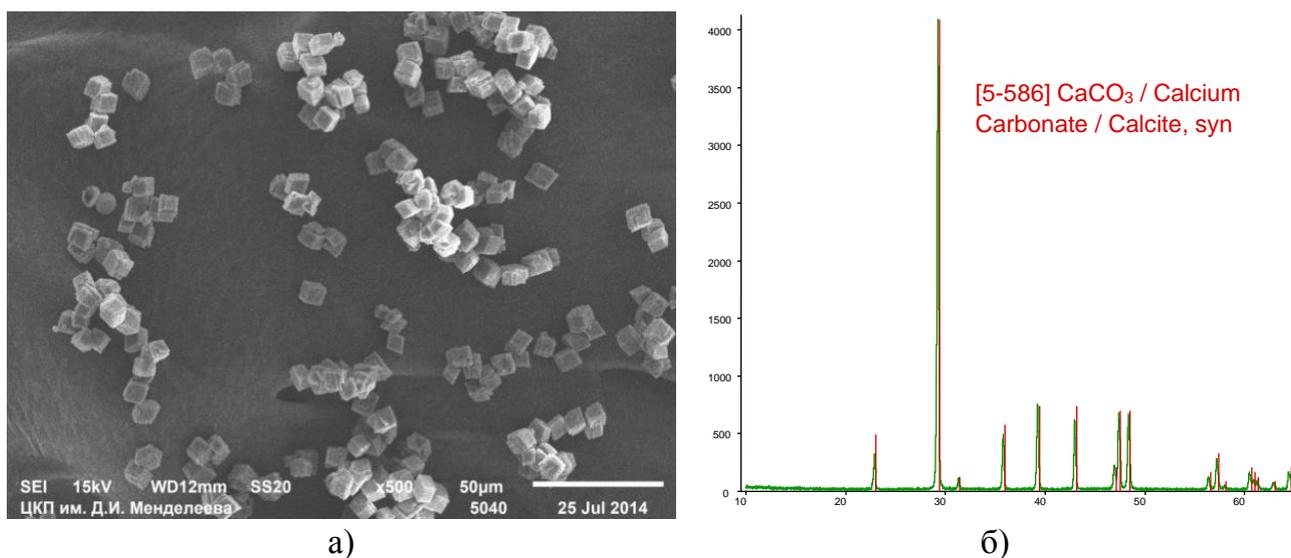


Рис. 11. Микрофотография СЭМ (x500) а) и дифрактограмма б) образца 1.

Известно, что для карбоната кальция характерны также еще две полиморфные кристаллические модификации: арагонит и ватерит. Представляло интерес определить влияние условий синтеза на морфологию и модификацию карбоната кальция.

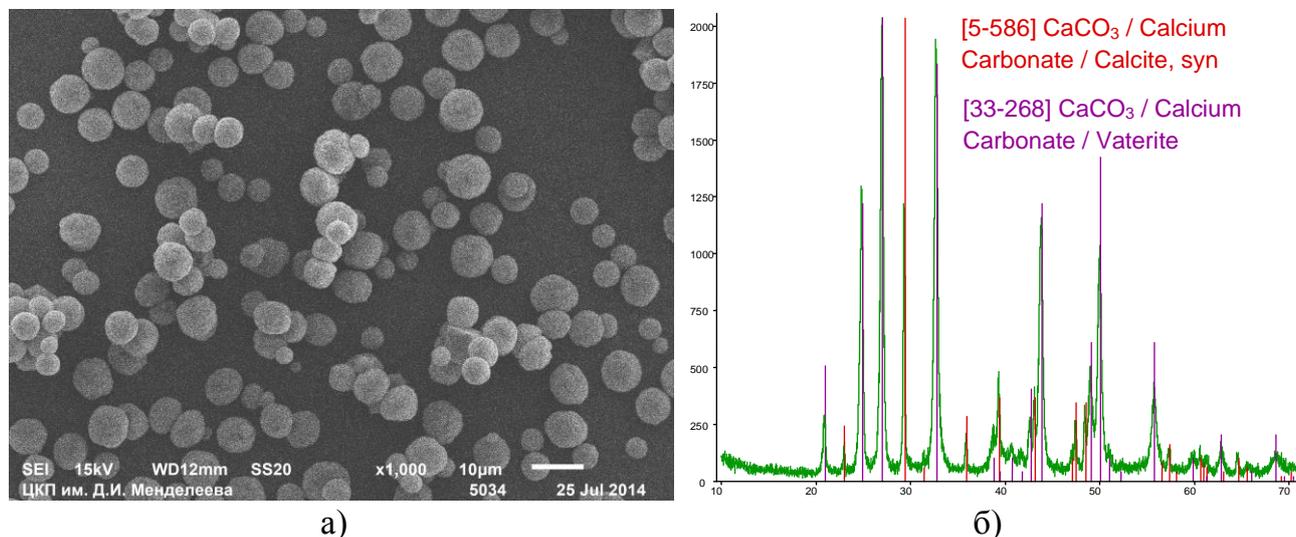


Рис. 12. Микрофотография СЭМ (x1000) а) и дифрактограмма б) образца 2.

В результате гомогенного синтеза при нестехиометрическом соотношении ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} была получена двухфазная система из частиц ватерита сферической формы размером 4-9 мкм и единичных частиц кальцита ромбической формы размером 10-12 мкм (рис. 12).

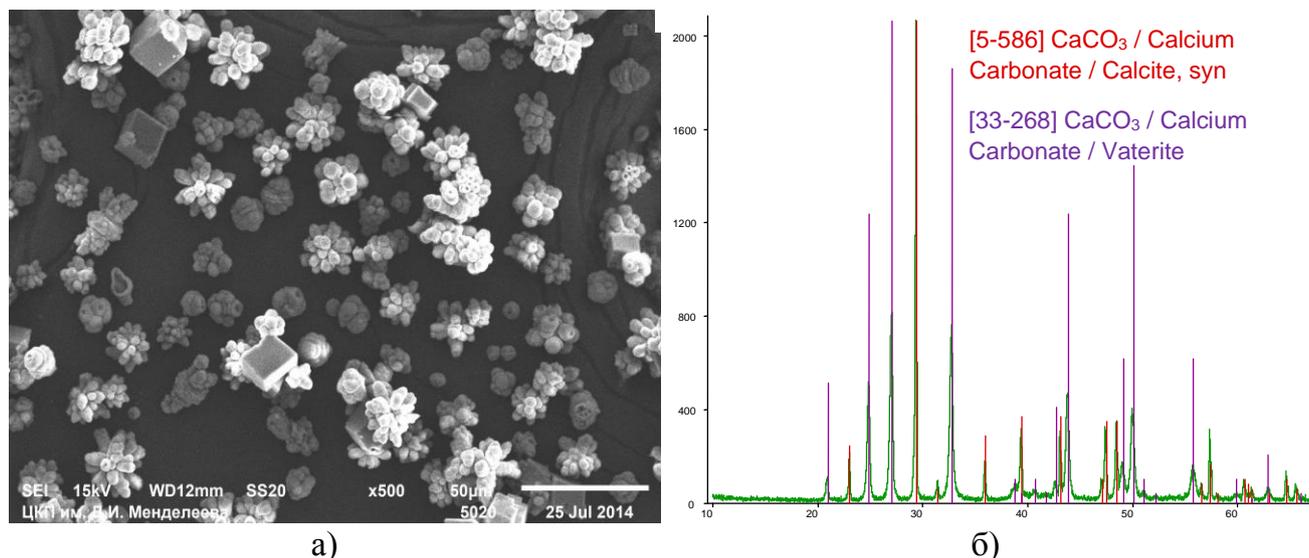


Рис 13. Микрофотография СЭМ (x500) а) и дифрактограмма б) образца 3.

Для изменения значения водородного показателя в процессе гомогенного синтеза карбоната кальция вместо карбоната натрия использовали гидрокарбонат. В результате также была получена смесь ватерита и кальцита, но иной морфологии

ватерита, представленного сростками трубчатой формы размером 20-30 мкм и большей долей кальцита в осажденной фазе (рис. 13). В изученных условиях образование арагонита не наблюдалось.

Установлено, что кальцит без примеси ватерита формируется при значениях pH, превышающих 9,5, и является стабильной модификацией карбоната кальция с ромбической сингонией кристаллов, образующейся в условиях, соответствующих высокой прочности связывания. Ватерит – менее стабильная модификация псевдогексагональной сингонии, формирующаяся одновременно с небольшим количеством кальцита при значениях pH 8,3–9,5, соответствующих низкой прочности связывания в ионные ассоциаты. Следует отметить, что с увеличением pH плотность упаковки частиц ватерита в агломератах увеличивается.

Таким образом, в изученных температурном и концентрационном диапазонах определены условия формирования карбоната кальция различных модификаций и морфологии. Полученные результаты позволяют прогнозировать и регулировать характеристики осажденного карбоната кальция, что имеет важное практическое значение при выделении осадков из технологических систем.

В четвертой главе рассмотрен прикладной аспект результатов исследования.

Раздел 4.1. Определение эффективной концентрации антискаланта.

Технология водоподготовки, направленная на подавление образования осадка, заключается в применении ингибиторов кристаллизации солей – антискалантов, наиболее распространенными действующими веществами которых являются органофосфонаты. Адсорбируясь на поверхности зародышей образующегося осадка, антискаланты способны замедлить их рост. Имея низкую адгезию к металлическим поверхностям, антискаланты легко уносятся потоком жидкости, вследствие чего эффективность процесса водоподготовки обеспечивается поддержанием заданной концентрации. Ввиду отсутствия надежного инструментального метода определения минимально необходимой (эффективной) концентрации антискаланта практикуется введение его избыточного количества. Использование метода динамического светорассеяния позволяет точно установить значение индукционного периода в процессе кристаллизации труднорастворимых солей в технологических растворах и, следовательно, определить эффективную концентрацию антискаланта, при которой

время индукции соответствует времени пребывания технической воды в технологическом цикле.

Раздел 4.2. Технологические решения.

Предложена принципиальная схема точечного контроля (А и В) концентрации антискаланта в технологической воде.

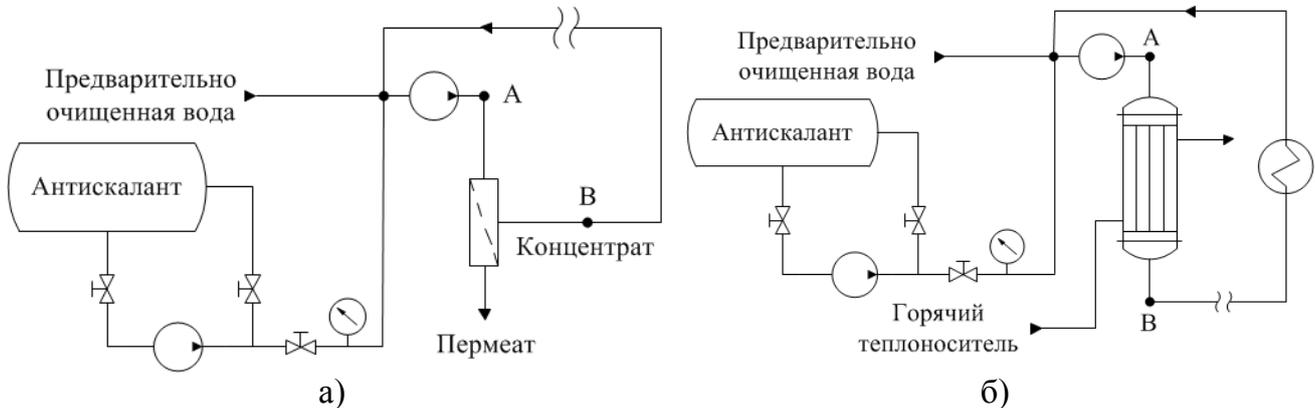


Рис. 14. Схема дозирования антискаланта перед а) мембранным блоком и б) теплообменным аппаратом. А, В – точки контроля технологических параметров.

В обратноосмотический аппарат (рис. 14 а) подается вода, прошедшая предварительную обработку, и требующая добавления антискаланта с целью снижения влияния последствий возникающей в процессе мембранного разделения концентрационной поляризации и, следовательно, кристаллизации труднорастворимых солей на поверхности мембраны.

В теплообменном аппарате для предотвращения последствий возникающего пересыщения технологического раствора при нагревании (рис. 14 б) также требуется введение антискаланта. Температурная зависимость растворимости карбоната кальция в изученном диапазоне (рис. 3) линейно экстраполируется до температуры 80°C с погрешностью не более 5%, что позволяет определять дозу вводимого ингибитора кристаллизации.

ВЫВОДЫ

1. Разработан комплексный метод изучения кинетики процессов зарождения и роста частиц карбоната кальция из пересыщенных водных растворов методами динамического светорассеяния и оптической микроскопии.

2. Получены новые экспериментальные данные по изменению размера частиц CaCO_3 в диапазоне от 0,8 нм до 0,1 мм с момента их зарождения до равновесного размера.

3. Предложено математическое описание зависимостей периодов индукции и кристаллизации от температуры и степени пересыщения.

4. Получены значения констант скоростей реакции стадий индукции и кристаллизации карбоната кальция с учетом изменения площади поверхности частиц твердой фазы.

5. Достоверность кинетических данных, полученных при помощи разработанного метода, подтверждена результатами параллельного изучения кристаллизации карбоната кальция посредством анализа жидкой фазы.

6. Изучено влияние температуры, pH и степени пересыщения растворов карбоната кальция на кристаллическую структуру, морфологию и дисперсность частиц.

7. Определены условия синтеза частиц CaCO_3 заданной кристаллической модификации и морфологии.

8. Предложен способ определения эффективной концентрации антискалантов, позволяющий предотвратить кристаллизацию малорастворимых солей в технологическом оборудовании.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

– журналы из перечня ВАК:

1. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Петропавловский И.А. Кинетика снятия пересыщения в растворах карбоната кальция // Энергосбережение и водоподготовка. 2014. № 5 (91). С. 18 – 21. (Перечень – 2014)

2. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Петропавловский И.А. Определение растворимости и спонтанного снятия пересыщения в водных растворах карбоната кальция // Вода: химия и экология. 2015. № 2. С. 72 – 76. (Перечень – 2014)

3. Pochitalkina I.A., Kekin P.A., Kondakov D.F., Kolesnikov V.A., Petrova O.B., Petropavlovsky I.A. Application of the methods of dynamic light scattering and light microscope for determining the particle size of the solid phase during the crystallization of salts // В сборнике: Proceedings – 2016 International Conference Laser Optics, LO 2016. 2016. С. PD2. (Scopus)

4. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Морозов А.Н., Кондаков Д.Ф., Петропавловский И.А. Исследование морфологии карбоната кальция, полученного гомогенным синтезом // Журнал неорганической химии, 2016, том 61, № 11. С. 1445 – 1449. (Scopus)

5. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Морозов А.Н., Кондаков Д.Ф., Петропавловский И.А. Кинетика кристаллизации карбоната кальция в условиях стехиометрического соотношения компонентов // Журнал физической химии, 2016, том 90, № 12. С. 1779 – 1784. (Scopus)

– другие издания:

6. Кекин П.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. Изучение свойств твердой фазы в процессе кристаллизации карбоната кальция // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 5 (154). С. 111 – 113.

7. Окрушко Е.Ю., Кекин П.А., Филенко И.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. Определение кальция и магния в водных растворах с помощью автоматического титратора «Меттлер Толодо» // Материалы научно-практического семинара «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты». ОАО «НИУИФ имени профессора Я.В. Самойлова», 21.10.2014. С. 21 – 25.

8. Кекин П.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. Математическое описание процессов образования и кристаллизации карбоната кальция в водных растворах // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 3 (162). С. 115 – 116.

9. Кекин П.А., Горбачева Д.Н., Почиталкина И.А. Оценка размера частиц образующейся фазы в процессе кристаллизации солей // Успехи в химии и химической технологии. Т. 30. 2016. № 3. С. 111 – 113.

10. Коваленко А.Э., Мاستрюков М.В., Горбачева Д.Н., Кекин П.А., Почиталкина И.А. Определение порогового эффекта антискалантов в процессе спонтанной кристаллизации солей // Успехи в химии и химической технологии. Т. 30. 2016. № 3. С. 100 – 102.