

Российский химико–технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Кекин Павел Александрович

**Кристаллизация карбоната кальция в
технологических водных системах**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
кандидат технических наук,
доцент И.А. Почиталкина

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Физические свойства карбоната кальция	9
1.2. Кинетика химических реакций	10
1.2.1. Способы определения порядка реакции и расчета константы скорости	11
1.2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ	14
1.2.3. Влияние температуры на скорость реакции	14
1.3. Закономерности процесса кристаллизации	15
1.3.1. Механизмы образования и роста кристаллов	16
1.3.2. Процесс объемной диффузии при росте кристалла	17
1.4. Изучение кинетики кристаллизации карбоната кальция	20
1.5. Природные воды и водоподготовка	39
1.6. Антискаланты, их назначение и применение	41
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1. Объекты исследования, приборы и реактивы	46
2.2. Методы исследования	47
2.2.1. Комплексометрическое определение ионов кальция в растворе	47
2.2.2. Определение содержания карбонат-иона в растворе методом потенциометрического титрования	47
2.2.3. Определение рН растворов карбоната кальция	48
2.2.4. Определение удельной электропроводности растворов карбоната кальция	51
2.2.5. Определение размера образующихся частиц карбоната кальция методом динамического светорассеяния	52

2.2.6. Определение размера образующихся частиц карбоната кальция методом оптической микроскопии.....	52
2.2.7. Рентгенофазовый анализ осадков	53
2.2.8. Анализ осадков методом сканирующей электронной микроскопии.....	54
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	55
3.1. Экспериментальная установка для изучения кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах по жидкой фазе.....	55
3.2. Экспериментальная установка для изучения кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах по твердой фазе	57
3.3. Изучение кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах по жидкой фазе.....	59
3.4. Изучение кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах по твердой фазе	73
3.5. Определение кинетических параметров процесса кристаллизации	82
3.6. Влияние условий синтеза на кристаллическую структуру, дисперсность и морфологию осажденного карбоната кальция	85
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	95
4.1. Выбор и определение эффективной концентрации антискаланта	95
4.2. Технологические решения	100
ВЫВОДЫ.....	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	102
ПРИЛОЖЕНИЕ А	116
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ В	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Химический состав природной воды зависит от многих факторов: географического положения водоема, климатических особенностей, времени года и других, поэтому в зависимости от ее назначения состав воды приходится корректировать. Жесткость воды, обусловленная содержанием в ней щелочноземельных элементов, преимущественно ионов кальция и магния, является одним из основных показателей, ограничивающим применение воды в различных отраслях промышленности. Локальное пересыщение воды такими солями в процессе эксплуатации технологического оборудования и трубопроводов приводит к образованию осадка и солеотложению на стенках теплообменников, поверхностях фильтров, мембран, что приводит к снижению их эксплуатационных характеристик. Образованию и росту кристаллов предшествует индукционный период, соответствующий времени образования зародышей и их разрастанию до детектируемых размеров, который характеризуется незначительным изменением концентрации исследуемой соли и может быть существенно увеличен за счет применения антискалантов – ингибиторов кристаллизации малорастворимых солей. По этой причине большое практическое значение имеет поиск ингибиторов роста кристаллов солей щелочноземельных металлов и определение их эффективной концентрации.

К настоящему времени нет единого мнения о значении равновесной концентрации карбоната кальция, на основании которой рассчитываются значения кратности пересыщения растворов (различные литературные источники содержат данные, отличающиеся в несколько десятков раз). Это является основной проблемой в регулировании осадкообразования карбоната кальция. Указанные разногласия возникают из-за множества физико-химических факторов, влияющих на значение растворимости карбоната кальция, в числе которых: соотношение компонентов, степень пересыщения,

величина ионной силы и рН раствора, температура, наличие микропримесей, перемешивание, магнитное поле.

Настоящая работа посвящена попытке выяснить причину этих разногласий путем изучения процесса кристаллизации карбоната кальция с помощью трех независимых методов, основанных на разных физических принципах.

Целью настоящей работы является исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах по жидкой и образующейся твердой фазе, а также изучение влияния физико–химических факторов на модификацию и морфологию CaCO_3 .

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

1. Разработка методики оценки размера частиц CaCO_3 в процессе кристаллизации путем комбинирования методов динамического светорассеяния и оптической микроскопии, и оценка достоверности полученных результатов сопоставлением с результатами исследования кинетики кристаллизации CaCO_3 по анализу жидкой фазы.

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 направленного синтеза CaCO_3 заданной модификации и морфологии.

4. Поиск и определение эффективной концентрации ингибитора для подавления кристаллизации солей.

Научная новизна работы

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

2. Впервые получена зависимость размера частиц CaCO_3 для различных степеней пересыщения в диапазоне от 0,8 нм до 100 мкм с момента начала их детектирования до состояния равновесия.

3. Впервые предложено математическое описание кинетики процессов зарождения и роста частиц CaCO_3 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

1. Предложен новый метод изучения кинетики процессов кристаллизации CaCO_3 в пересыщенных водных растворах, 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 CaCO_3 в водном растворе при $t = 25^\circ\text{C}$, равное $0,575 \pm 0,01$ ммоль/л, позволяющее корректировать известные литературные данные [1, 2].

4. Разработан способ определения эффективной концентрации антискаланта для предотвращения кристаллизации малорастворимых соединений в технологическом оборудовании. Получены акты о проведении испытаний предложенной методики.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методика оценки изменения размера частиц CaCO_3 и площади поверхности твердой фазы в процессе кристаллизации комбинированием 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 расчетов кинетических параметров в процессе образования и кристаллизации CaCO_3 из пересыщенных водных растворов по жидкой и твердой фазам с учетом изменения площади поверхности образующихся частиц.

4. Влияние рН среды, соотношения реагентов реакции образования карбоната кальция, степени пересыщения растворов и температуры на формирование структуры зародышей, а также морфологию, кристаллическую структуру и дисперсность осадков CaCO_3 различных модификаций.

Личный вклад. Автор работы принимал непосредственное участие в разработке методик изучения процесса кристаллизации карбоната кальция и их использовании для получения экспериментальных данных по водно–солевым системам в интервале температур 25–45°C, выявлению морфологических особенностей осажденной фазы и интерпретации полученных результатов, а так же 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.

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием стандартных, апробированных в лабораторных и

промышленных условиях методик исследования, современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на IX, X, Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT–МКХТ» (Москва, 2014, 2015, 2016); XIX Международной конференции, студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (МГУ, Москва, 2012); II конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Москва, 2012), научно–практическом семинаре «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты». (ОАО «НИУИФ имени профессора Я.В. Самойлова», Москва, 21.10.2014), международной конференции «Laser Optics» (Санкт–Петербург, 27 июня – 01 июля 2016 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендуемых ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 119 страницах и включает 36 рисунков, 17 таблиц, 142 ссылки на литературные источники.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физические свойства карбоната кальция

Известны три аллотропные модификации кристаллов карбоната кальция: кальцит гексагональной сингонии, арагонит ромбической сингонии и ватерит псевдогексагональной сингонии.

Карбонат кальция обладает обратным характером температурной зависимости растворимости (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость растворимости карбоната кальция от температуры [3]

Температура, °С	0	10	20	30	40	50
Растворимость CaCO ₃ , г/100 мл воды	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Растворимость CaCO ₃ , ммоль/л	0,81	0,70	0,65	0,52	0,44	0,38

Рассмотрение литературных данных о растворимости карбоната кальция свидетельствует об их серьезных отличиях [4–10] (таблица 2).

Таблица 2. Растворимость карбоната кальция при температуре 25°С

Литературный источник	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
Растворимость CaCO ₃ , моль/л	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,62 \cdot 10^{-4}$	$6,84 \cdot 10^{-5}$	$5,48 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$6,33 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$

1.2. Кинетика химических реакций

Возможности формальной кинетики, обусловленные классификацией порядка реакций по формальному признаку (т.е. сумма показателей степеней в кинетических уравнениях химических реакций), позволяют использовать математические зависимости для нахождения важнейших кинетических параметров [11–21].

Скорость реакций **нулевого порядка** постоянна во времени, не зависит от концентрации реагирующих веществ и описывается кинетическим уравнением в дифференциальной и интегральной формах, соответственно:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k,$$

$$\frac{c_0 - c}{\tau} = k,$$

где c_0 – начальная концентрация реагента (при $\tau = 0$); c – концентрация реагента к моменту времени τ .

Наряду с константой скорости часто используют период полупревращения $\tau_{1/2}$, который рассчитывают по формуле:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$$

Для элементарной необратимой реакции **первого порядка** кинетическое уравнение в дифференциальной, интегральной и экспоненциальной формах имеет вид:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc,$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}.$$

$$c = c_0 e^{-k\tau}$$

Время полупревращения вещества $\tau_{1/2}$ для реакции первого порядка [22]:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}.$$

Необратимые реакции **второго порядка** описываются формулой:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2,$$

а время полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}, \text{ откуда } k = \frac{1}{\tau_{1/2}c_0}$$

Реакции третьего порядка весьма редки и в представленной работе не встречаются.

В зависимости от порядка реакции константа скорости имеет соответствующую размерность.

1.2.1. Способы определения порядка реакции и расчета константы скорости реакции

Аналитические методы, применяемые для изучения кинетики условно разделяют на химические и физические. Химический анализ позволяет непосредственно определить концентрации одного из реагентов или продуктов. В то же время, необходимость быстро сопоставлять результаты с изучаемой реакцией создает определенные трудности в его применении. Поэтому, когда скорость аналитического определения слишком мала, приходится прибегать к торможению реакции путем резкого изменения какого-либо условия (понижение температуры, удаление катализатора, добавка ингибитора и так далее). Преимущество химических методов анализа – получение абсолютных значений концентраций.

Физические методы анализа, основанные на измерении какого-либо физического свойства реакционной смеси, изменяющегося в ходе реакции, как правило удобнее химических. Они базируются на наличии существенных различий во вкладах в измеряемое свойство реагентов и продуктов. Наибольшее распространение нашли методы, связанные с измерением

давления для реакций, протекающих с участием газовой фазы, дилатометрия, а также различные оптические и физико–химические методы.

К преимуществам физико–химических методов анализа следует отнести: быстроту, отсутствие необходимости отбора пробы и связанных с этой операцией ошибок, отсутствие влияния на состояние системы, возможность применения непрерывной автоматической записи изменений свойства.

Для глубокого изучения реакции следует применять не один, а несколько методов. Особенно это необходимо при проверке стехиометрии изучаемой реакции [23].

Различные способы определения порядка реакции, делящиеся на дифференциальные и интегральные, обобщены и весьма подробно рассмотрены, например, в [22, 24, 25]. Опытные данные обычно получают по зависимости концентрации рассматриваемого реагента от времени в условиях избыточных концентраций всех реагентов, кроме исследуемого, то есть используют способ избыточных концентраций (метод изоляции, или метод избытка). Рассмотрим три способа определения порядка реакции, в которых для расчетов используют уравнения кинетических кривых в интегральной форме.

Способ подстановки основан на использовании следующих уравнений:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} \text{ при } n = 1;$$

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 c} \text{ при } n = 2;$$

Константу скорости реакции вычисляют путем подстановки экспериментально полученных значений концентрации в различные моменты времени. Постоянство расчетных значений k свидетельствует о корректном определении порядка реакции.

Графический способ основан на использовании уравнений записанных в следующей форме:

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau \text{ при } n = 1;$$

$$\frac{1}{c} = k\tau + \frac{1}{c_0} \text{ при } n = 2;$$

Из данных уравнений видно, что график, построенный по опытным данным для концентраций рассматриваемого реагента в разные моменты времени протекания реакции, будет выражаться прямой линией, но в разных координатах для разных порядков. После получения линейной зависимости в соответствующих координатах величина k численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

Способ определения времени полупревращения основан на использовании кинетических уравнений, записанных применительно к времени полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \text{ при } n = 1;$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0} \text{ при } n = 2;$$

Проводят серию опытов при разных начальных концентрациях и определяют время полупревращения исследуемого реагента. Подтверждение справедливости того или иного выражения для времени полупревращения указывает на соответствующий порядок реакции по данному реагенту [23].

1.2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Зависимость скорости реакции от состава идеальной реакционной системы выражается уравнением, называемым законом действующих масс:

$$w = kc_A^{v_A} c_B^{v_B} \dots \text{ или } w = k \prod_i c_i^{v_i},$$

для реакции типа



Для реальных систем закон действующих масс принимает следующее выражение:

$$w = ka_A^{v_A} a_B^{v_B} \dots \text{ или } w = k \prod_i a_i^{v_i}.$$

Концентрации и активности в уравнении закона действующих масс могут быть выражены в разных концентрационных шкалах, соответственно константы скорости будут иметь разные единицы измерения [22].

1.2.3. Влияние температуры на скорость реакции

Согласно правилу Вант-Гоффа с увеличением температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2–4 раза:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \div 4$$

Для простых реакций уравнение Аррениуса в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Проинтегрируем это уравнение при допущении независимости энергии активации от температуры:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \text{ или } k = Ae^{-\frac{E}{RT}}.$$

Полученное уравнение позволяет определять энергию активации по известным константам скорости при разных температурах либо расчетом:

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

либо графическим методом по тангенсу угла наклона прямой, представив полученные данные в аррениусовских координатах ($\ln k - 1/T$):

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}, \text{ откуда } E = -R \operatorname{tg} \alpha.$$

Предэкспоненциальный множитель A определяют по отрезку на оси ординат, отсекаемому прямой [24].

1.3. Закономерности процесса кристаллизации

Различают две группы пересыщенных растворов: метастабильные или устойчивые и лабильные или неустойчивые. Для образования частиц твердой фазы требуется преодолеть энергетический барьер, обусловленный поверхностной энергией границы раздела между зародившейся частицей и окружающим её раствором. Величина этого барьера имеет экстремальную зависимость от размера зародыша. Размер зародыша, соответствующий максимуму энергетического барьера, называется критическим. Этот размер уменьшается при увеличении степени пересыщения раствора. Поскольку устойчивый рост характерен только для зародышей, размер которых больше критического, в метастабильных растворах этот размер довольно велик и вероятность кристаллизации крайне мала. В лабильных растворах, напротив, критический размер настолько мал, что вероятность роста частиц весьма велика. Эти закономерности характерны для гомогенных растворов.

В гетерогенных системах работа образования зародышей уменьшается за счет наличия инородных частиц, предоставляющих для роста свою поверхность.

1.3.1. Механизмы образования и роста кристаллов

Обычно под механизмом процесса кристаллизации понимают способ присоединения частиц к кристаллу.

Началом процесса присоединения частиц к кристаллу является адсорбция собственных частиц на его поверхности. Грани, на которых вероятность закрепления частицы очень мала, называются сингулярными. Рельефные или дефектные поверхности, энергетически более выгодные для присоединения частиц, называются несингулярными [26].

Поскольку на несингулярных поверхностях присутствует очень большое число мест приложения, то частицы к несингулярной поверхности могут присоединяться практически повсеместно, и в этих случаях происходит макроскопическое перемещение поверхности почти параллельно самой себе.

Такой механизм роста носит название **нормального**. Он проявляется в начальном периоде роста растворенных или обколотых кристаллов, но уже через короткое время после погружения кристалла в пересыщенный раствор, измеряемое в зависимости от скорости роста секундами или минутами, несингулярные поверхности разбиваются на мелкие площадки, отвечающие сингулярным граням (поверхность приобретает ступенчатый вид), и нормальный рост прекращается. Затем ступени сливаются, укрупняются, случайная несингулярная поверхность заменяется обычными гранями. Для несингулярной поверхности скорость роста линейно возрастает с увеличением пересыщения [26].

На идеальных сингулярных поверхностях нет мест присоединения частиц. В реальных условиях на поверхностях кристаллов имеют место топологические дефекты – дислокации, которые можно разделить на краевые, винтовые и смешанные. Основным источником дислокации в кристалле – это либо напряжения, вызванные неравномерным вхождением

примесей в решетку, либо термические напряжения. Чем больше дислокаций в кристалле, тем, естественно, больше вероятность наличия среди них более мощных активных группировок. Поэтому скорость роста кристалла, как правило, тем больше, чем более дефектен кристалл. Этот давно известный факт получил объяснение лишь на основе дислокационных представлений о росте. Наличие различных в оптический микроскоп отдельных центров роста, также является достаточным свидетельством **дислокационного механизма** роста кристаллов [26].

Если несколько частиц адсорбируется в соседних позициях, то образованный ими островок может оказаться стабильным и дать начало новому слою. Эти островки называются **двумерными зародышами**. Преобладание дислокационного роста во множестве изученных случаев является свидетельством малой вероятности образования устойчивых двумерных зародышей в сравнительно широком интервале пересыщений. Зависимость скорости роста от пересыщения при этом механизме, как и скорость образования трехмерных зародышей, носит экспоненциальный характер [27–30].

1.3.2. Процесс объемной диффузии при росте кристалла

Диффузия вещества к грани кристалла (объемная диффузия) возникает вследствие снижения концентрации раствора вблизи кристалла при его росте. Наряду с процессом усвоения вещества кристаллом диффузия является основной стадией кристаллизации. Как и в любом многостадийном процессе, каждая из этих двух стадий может лимитировать скорость протекания всего процесса в целом. В случае, когда количество вещества, доставляемого диффузией, не ограничивает скорость усвоения вещества кристаллом, скорость его роста будет определяться скоростью встраивания частиц. Такой процесс называют протекающим в **кинетической** области. При этом

процессе убыль вещества вблизи поверхности кристалла за счет его роста немедленно компенсируется притоком вещества за счет диффузии. Поэтому концентрация раствора вблизи и вдали от кристалла при его росте в кинетической области одинакова (рисунок 1, кривая 1).

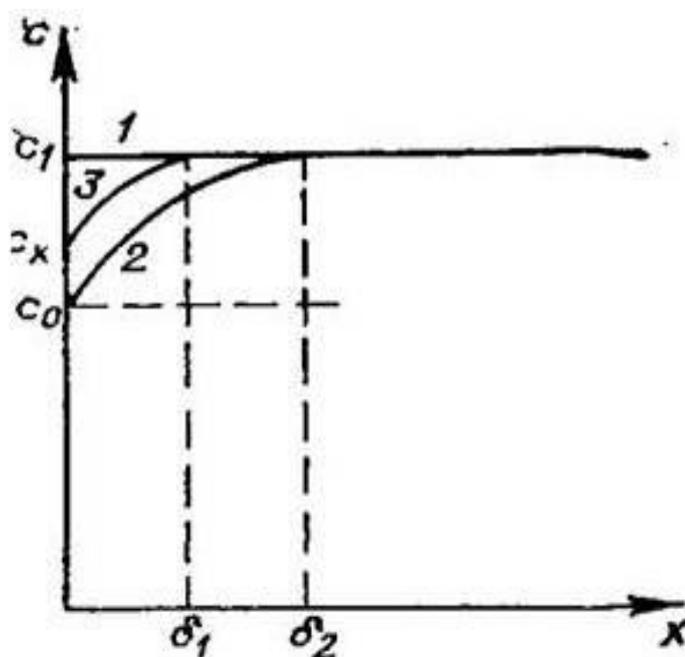


Рисунок 1. Изменение концентрации раствора c с расстоянием x от растущего кристалла.

1 – кинетический лимит; 2 – диффузионный лимит; 3 – смешанный лимит; c_1 – концентрация в массе раствора; c_0 – концентрация насыщенного раствора; c_x – концентрация на поверхности кристалла; δ – диффузионный пограничный слой (в двух случаях)

В кинетической области преимущественно растут сингулярные грани при малой их дефектности.

В случае, когда скорость встраивания частиц в кристалл относительно велика, а скорость поступления вещества к кристаллу мала, лимитирующим процессом является питание кристалла. Описанный процесс называют протекающим в **диффузионной** области. При этом кристалл истощает около

себя раствор настолько, что концентрация вещества вблизи поверхности грани практически равна концентрации насыщения раствора при данной температуре (рисунок 1, кривая 3).

Если скорости обоих процессов сопоставимы по значениям, то такой процесс называется протекающим в области **смешанной** кинетики. Этот вариант чаще всего реализуется. Концентрация раствора вблизи поверхности грани является промежуточной между той, которая соответствует насыщению, и концентрацией вдали от кристалла (рисунок 1, кривая 2).

В неподвижной среде слой раствора с пониженной концентрацией вблизи кристалла имеет неопределенные границы. Если же раствор находится в макроскопическом движении относительно кристалла, то слой раствора имеет гораздо более четкий предел. Этот пограничный слой именуется диффузионным (рисунок 1) [26].

Различают три разновидности диффузионных режимов. Режим **молекулярной диффузии** (кристаллизация в неподвижном растворе) характерен для вязких сред или для растворов малых степеней пересыщений. Скорость роста в этом режиме мала и уменьшается по мере увеличения размера кристалла. В режиме **естественной** (свободной) **конвекции** менее плотные порции раствора всплывают, возникает естественный конвекционный поток, к молекулярной диффузии присоединяется конвективный перенос вещества, поэтому можно получить гораздо большие скорости роста. Если в режиме свободной конвекции имеется сильное диффузионное лимитирование, то скорость роста будет уменьшаться со временем, хотя и не так быстро, как в режиме молекулярной диффузии. Режим **вынужденной конвекции** (динамический режим) создается при относительном движении раствора и кристалла. Перемешиванием можно добиться значительного увеличения скорости роста по сравнению со скоростью движения в режиме свободной конвекции, однако не беспредельно, поскольку рост кристалла из области смешанной кинетики переходит в кинетическую область [31].

1.4. Изучение кинетики кристаллизации карбоната кальция

Для аналитического определения ионов кальция в растворе применяют следующие методы анализа. Гравиметрические методы анализа, основанные на осаждении солей кальция в виде оксалата ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), сульфата (CaSO_4) из спиртового раствора и пикролоната ($\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) [32]. Объемные методы анализа: перманганатометрия (цериметрия) и комплексометрия, последний из которых отличается более высокой точностью и скоростью выполнения. Вместе с тем, ручное титрование в комплексометрии имеет серьезный недостаток, связанный с субъективностью оценки перехода окраски в точке эквивалентности [33, 34]. В последние десятилетия получили широкое распространение инструментальные методы анализа: ионометрическое определение [35], фотометрическое титрование [36], атомноабсорбционный метод [37]. Появление автоматических титраторов позволило сократить время выполнения анализа, уменьшить субъективную ошибку аналитического определения, повысить точность и воспроизводимость результатов. Особый интерес представляют методы, основанные на анализе образующейся в процессе кристаллизации солей твердой фазы. К ним относятся методы светорассеяния оптического излучения [38], электронной [39] и оптической микроскопии, метод рентгенофазового анализа [40], позволяющие оценивать размеры зародышей и частиц твердой фазы, а также их морфологию и структуру.

Известны различные способы проведения кинетического эксперимента по осаждению карбоната кальция.

Авторами [41] был проведен термодинамический анализ и расчет процесса кристаллизации карбоната кальция в диапазоне pH от 9,00 до 10,0. Показано, что в дозародышевой стадии около 35% ионов кальция связываются при $\text{pH} = 9,0$, тогда как при $\text{pH} = 10,0$ связываются примерно 75%, то есть связывание кальция в течение дозародышевой стадии зависит от концентрации карбонатов, что позволило авторам предположить образование

ионных ассоциатов карбоната кальция, притом как в ненасыщенных, так и пересыщенных системах. По мнению авторов это является доказательством того, что ионные ассоциаты карбоната кальция в дозародышевой стадии формируются на основе термодинамического равновесия и, вопреки общепринятому мнению, образующиеся кластеры являются термодинамически устойчивыми, а не метастабильными, поскольку существует константа равновесия образования ионного ассоциата, что соответствует минимуму энергии Гиббса (рисунок 2).

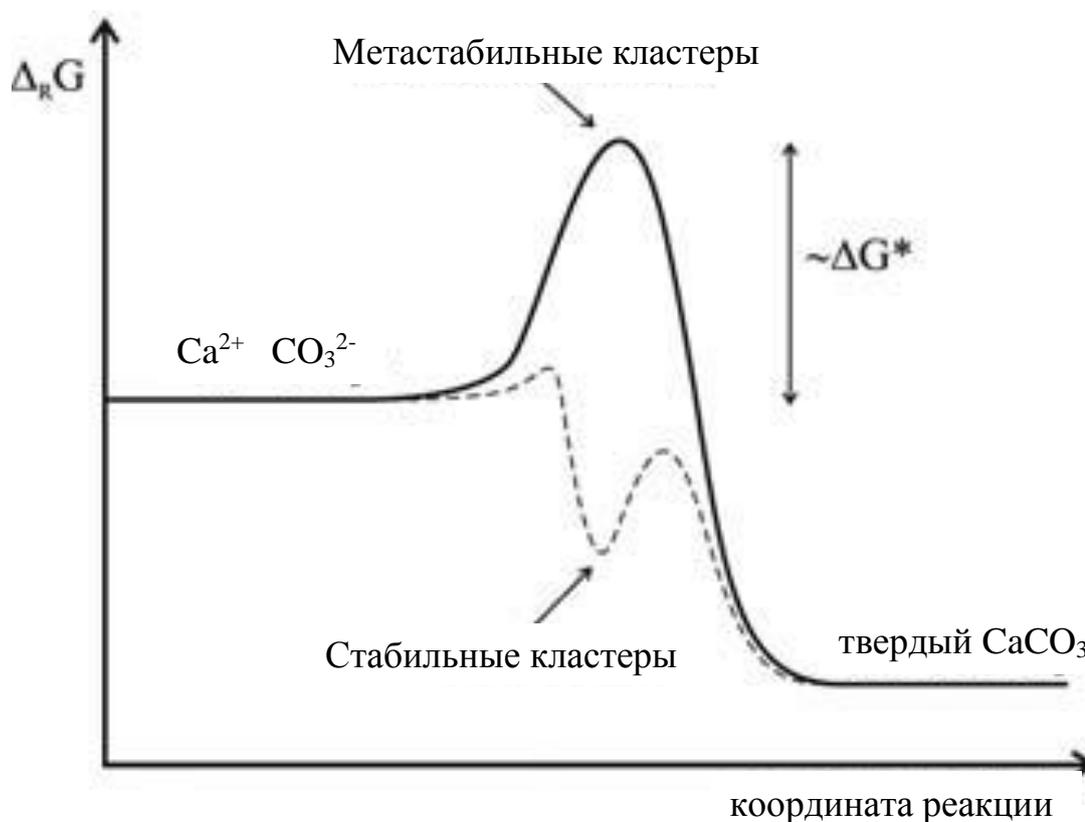


Рисунок 2. Иллюстрация предположения авторов [41] о термодинамической устойчивости ионных ассоциатов.

Авторы [41] считают, что в растворе могут быть обнаружены ионные ассоциаты трех гидродинамических диаметров – порядка 2, 4 и 5–6 нм. При этом наиболее вероятными для обнаружения авторы считают ассоциаты с гидродинамическим диаметром ~ 2 нм, обнаруживаемые в пересыщенных

растворах, близких к зародышеобразованию. Этот размер соответствует примерно 70 ионам кальция и карбонат-ионам, объединенным в среднем в один ионный ассоциат. Ассоциаты размером 4 нм также могут быть обнаружены, но с меньшей статистической значимостью, а самые крупные ассоциаты могут быть обнаружены лишь на раннем этапе роста кристаллов. Это позволило предположить авторам, что зародышеобразование происходит через агрегацию ионных ассоциатов.

При помощи микроскопа в поляризованном свете авторами [41] было выявлено, что карбонат кальция изначально зарождается в виде аморфных частиц по меньшей мере двух видов – более стабильной аморфной фазы с высокой прочностью связывания в ионные ассоциаты ($\text{pH} = 9,00 - 9,50$) и менее стабильной фазы с меньшей прочностью связывания ($\text{pH} = 9,75 - 10,0$).

Авторы [41] предполагают, что чистый кальцит (стабильная полиморфная модификация карбоната кальция) образуется при значениях pH , соответствующих высокой прочности связывания в ионные ассоциаты, а преимущественно ватерит (менее стабильная полиморфная модификация) со следами кальцита образуются при значениях pH , соответствующих низкой прочности связывания в ионные ассоциаты, затем обе полиморфные модификации окончательно формируются параллельно. Это позволяет сделать предположение, что первый вид частиц может относиться к аморфной фазе, представленной кальцитом ближнего порядка, и что второй вид может относиться к аморфной фазе, представленной ватеритом ближнего порядка. Поскольку дозародышевые ионные ассоциаты образуются на основе зависящего от pH термодинамического равновесия, то есть проявляют «характер растворенного вещества», авторы делают вывод о том, что определяющим фактором начала роста кристалла является не столько поверхностное натяжение, которое является характерным свойством фазовых границ и классически относится к ионным ассоциатам, сколько энергия гидратации.

Предложенный авторами [41] механизм перехода ранних структурных образований в стадию роста кристаллов в дозародышевый период расходится с традиционной точкой зрения, отрицающей такие ранние структурные образования и считающей, что ионный раствор образует ассоциаты критического размера случайно, а образование различных полиморфных модификаций происходит под действием термодинамических или кинетических факторов.

В качестве одного из классических примеров кинетического исследования процесса кристаллизации карбоната кальция на затравке путем анализа жидкой фазы рассмотрим работу [42]. В качестве затравки авторы использовали ромбоэдрические кристаллы кальцита со средней длиной 10 мкм и ориентировочной площади поверхности $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$. В ходе эксперимента затравочные кристаллы и пересыщенные растворы разделяли фильтрованием рабочего пересыщенного раствора. Определение концентрации ионов кальция в фильтрате проводили с использованием атомно-абсорбционного спектрометра. Для расчета концентраций ионов в растворе в ходе роста кристаллов авторами была применена компьютерная программа, использующая общие экспериментальные концентрации кальция и активности иона водорода. Коэффициенты активности были рассчитаны по расширенной форме уравнения Дебая–Хюккеля. Для получения микрофотографий кристаллов кальцита использовали микроскоп с фотографической камерой.

Авторы [42] предположили, что растворимость карбоната кальция, определенная изучением роста кристаллов, может быть более точной, чем определенная экспериментами по растворению, так как следовые концентрации некоторых ионов металлов, уменьшают кажущуюся равновесную концентрацию кальция при растворении кальцита. Среднее значение для четырех определений произведения растворимости карбоната кальция при 25°C было установлено равным $4,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2 \cdot \text{литр}^{-2}$. Это значение можно сравнить с тем, которое дает [43] ($4,55 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2 \cdot \text{литр}^{-2}$),

и [44] ($4,0 \cdot 10^{-9}$ моль²·литр⁻²), и с теми, определенными [45] ($4,4 \cdot 10^{-9}$ моль²·литр⁻²) и [46] ($5 \cdot 10^{-9}$ моль²·литр⁻²).

Авторы [42] приводят результаты десяти экспериментов по росту карбоната кальция на затравке. Зависимости концентрации ионов кальция от времени характеризуются коротким всплеском роста с последующим постоянным уменьшением концентрации во времени, а скорость кристаллизации после всплеска роста, выраженная как $dT_{Ca^{2+}}/dt$, удовлетворительно описывается уравнением

$$-\frac{dT_{Ca^{2+}}}{dt} = ks \left([Ca^{2+}][CO_3^{2-}] - \frac{K_{SP}}{f_2^2} \right),$$

где k – константа скорости роста, s – площадь поверхности растущих кристаллов, величины в квадратных скобках указывают на молярные концентрации, f_2 – коэффициент активности двухвалентных ионов и K_{SP} – термодинамическое произведение растворимости карбоната кальция.

Построенная авторами [42] зависимость $\log(dT_{Ca^{2+}}/dt)$ от $\log([Ca^{2+}][CO_3^{2-}] - [K_{SP}/f_2^2])$ (рисунок 3) представляет две пересекающиеся прямые, при этом прямая, соответствующая началу процесса, имеет больший наклон. Линейный характер зависимости указывает на второй порядок реакции, а точка пересечения прямых свидетельствует о смене механизма кристаллизации за счет дополнительного зародышеобразования. Сравнение фотографий затравочных кристаллов до и после использования в эксперименте показывает небольшие кристаллы и шероховатость поверхности, характерную для поверхностного и массового зародышеобразования.

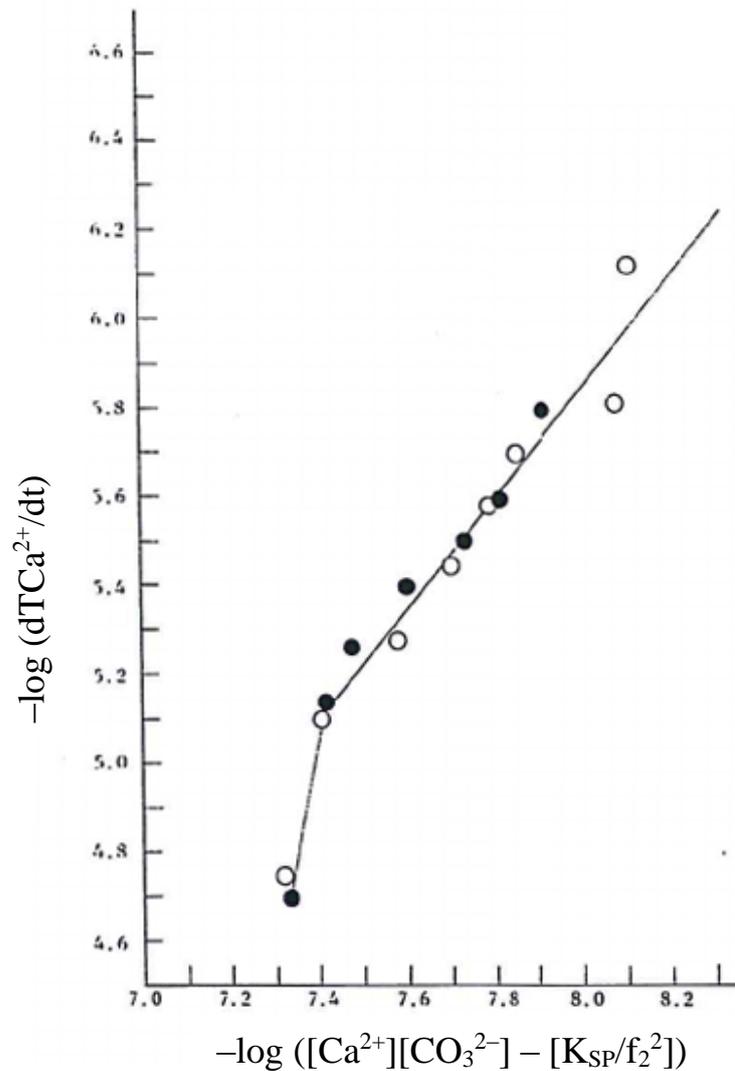


Рисунок 3. Зависимость $-\log (dT\text{Ca}^{2+}/dt)$ от $-\log ([\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - [\text{K}_{\text{SP}}/f_2^2])$ [42].

В опытах, имеющих более низкое пересыщение и высокую концентрацию затравки шероховатость поверхности затравочных кристаллов после роста становится гораздо менее выраженной.

Один из экспериментов авторы [42] проводили со скоростью перемешивания раствора на 50% больше, чем в остальных опытах, что не вызвало изменений в константе скорости в пределах ошибки эксперимента. Этот результат подтверждает предложенный авторами внешнедиффузионный механизм роста. Авторами была проведена серия экспериментов, при температурах 10, 25 и 40°C, позволившая рассчитать энергию активации роста кристаллов, составившую $46,05 \pm 4,19$ кДж·моль⁻¹.

Значение энергии активации значительно больше, чем $17,58 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, ожидаемое для диффузионной области протекания процесса, что вновь указывает на предполагаемый внешнедиффузионный механизм роста кристаллов карбоната кальция.

Авторами [47] разработан новый метод постоянного состава для изучения кинетики кристаллизации карбоната кальция на затравке, в котором активности ионов в пересыщенных растворах поддерживались постоянными в ходе реакции роста кристаллов. Наряду с методом постоянного состава авторами был выполнена серия экспериментов по осаждению карбоната кальция при постоянном рН. Анализ на кальций выполнялся атомноадсорбционным методом и методом обмена ионов кальция на ионы водорода с последующим титрованием вымываемой кислоты. Оба метода осаждения проводились на затравках трех разных размеров, выдержанных не менее трех недель перед использованием, которые были получены, добавлением 0,20 М раствора хлорида кальция к 0,20 М раствору карбоната натрия при 25°C. Удельная площадь поверхности кристаллов была определена адсорбцией азота.

Эксперименты при постоянном рН авторами [47] проводились в термостатируемой ячейке путем добавления по каплям к известному объему раствора хлорида кальция (приблизительно 0,05М) раствора гидрокарбоната натрия (приблизительно 0,10 М). Смешанные растворы были доведены до требуемого рН (обычно 8,50) добавлением раствора гидроксида калия. После подтверждения, что растворы являются устойчивыми в течение не менее 1 часа, взвешенное количество затравки кристаллов кальцита, диспергированное ультразвуком, было добавлено в 5 мл насыщенного раствора карбоната кальция. Образующиеся твердые вещества были исследованы на порошковом рентгеновском дифрактометре и опознаны как кальцит. Никаких доказательств образования арагонита не было получено. Сканирующая электронная микроскопия также показала формы, характерные для кальцита. Для поддержания рН пересыщенного раствора на постоянном значении (8,50

или 10,0) в систему добавлялся раствор гидроксида калия (0,05 М). По результатам эксперимента авторами [47] были рассчитаны значения констант скорости, k , отнесенной к удельной площади поверхности затравочных препаратов, которые не зависели от пересыщения, рН и концентрации затравки, что, по мнению авторов, подтверждает отсутствие вторичного зародышеобразования и протекание кристаллизации на добавленной затравке.

В экспериментах при постоянном составе авторами [47] использовались две механически соединенные бюретки автотитратора для одновременной подачи двух растворов хлорида кальция и смеси карбоната и гидрокарбоната натрия в термостатируемый реактор при постоянном контроле водородного показателя рН–метром. Для поддержания постоянной ионной силы ко всем растворам был добавлен нейтральный электролит (хлорид калия). Карбонатный раствор содержал карбонат натрия концентрацией от 0,01 до 0,1 моль·дм⁻³ в зависимости от ожидаемой скорости кристаллизации. Кальциевый раствор содержал хлорид кальция той же молярности, что и карбонатный. После введения затравки скорость добавления растворов, контролировалась по значению эдс стеклянного электрода. Скорость кристаллизации рассчитывали по объему добавленных растворов, а постоянство ($\pm 0,3\%$) концентрации ионов кальция в ходе эксперимента было подтверждено аналитически атомноабсорбционным методом после фильтрации (0,22 мкм) аликвот, отобранных из кристаллизационной ячейки.

Авторами [47] был проведен ряд экспериментов при значениях рН в диапазоне 8,25 – 8,75 и соотношении карбонат/гидрокарбонат, изменяющегося от 0,20 до 1,08 и показано постоянство рассчитанной константы скорости, отнесенной к площади поверхности затравки $17,8 \pm 1,2 \cdot 10^3$ дм⁶·моль⁻¹·мин⁻¹·м⁻². Серия экспериментов, выполненная при температурах 15°C и 35°C, позволила исследовать влияние температуры на процесс кристаллизации карбоната кальция, и определить значение энергии

активации, равное $39,2 \pm 3,6$ кДж·моль⁻¹ и согласующееся с предложенным авторами внешнедиффузионным механизмом роста кристаллов кальцита. По мнению авторов, особенностью метода постоянного состава является возможность выполнения кинетического эксперимента при относительно низких степенях пересыщения с точностью, до сих пор недоступной традиционным экспериментам на затравке.

Кинетический эксперимент по кристаллизации CaCO₃, проведенный авторами [48], заключался в смешении термостатированных 1М растворов Na₂CO₃ и CaCl₂ в эквимольном соотношении ионов Ca²⁺ и CO₃²⁻ в 80 мл термостатируемой тefлоновой реакционной ячейке с перемешивающим устройством. Эксперименты проводились при температурах 7,5, 10, 20 и 25°C. Особенностью данной работы являлось наблюдение за процессом кристаллизации с использованием энергодисперсионного рентгеновского дифрактометра на синхротронном излучении. В зависимости от температуры, образцы рентгенограмм содержимого реакционной ячейки записывались с шагом между 15 с и 1 мин, а реакция завершалась в течение 20 часов. Первое появление дифракционных пиков авторы [48] считали началом реакции кристаллизации, а реакцию считали полностью завершенной, когда не наблюдалось никаких дальнейших изменений интенсивностей дифракционных пиков. Индивидуальные фазы идентифицировались, а площади пиков как функция от времени приводилась к величинам от 0 до 1 для выражения степени превращения (α). Параллельно проводились аналогичные эксперименты с целью получения образцов осадков для определения характеристик твердых частиц в различные промежутки времени в ходе реакции кристаллизации. Все твердые частицы отделяли от жидкой фазы, промывали и анализировали на рентгеновском дифрактометре, притом мало упорядоченные образцы, полученные сразу после смешивания (1–30 с), регистрировались с меньшей скоростью, чтобы улучшить четкость дифракционных пиков низкой интенсивности. Изображения высокого разрешения твердых частиц были получены с помощью сканирующего

электронного микроскопа. Дифракционные данные, собранные авторами [48] в результате эксперимента по кристаллизации карбоната кальция при температуре $7,5^{\circ}\text{C}$, показаны на рисунке 4: слева (а) приведен трехмерный график распределения дифрактограмм во времени, а справа (b) – рентгенограммы пяти образцов, полученных в разное время процесса кристаллизации (A–F) в параллельном эксперименте.

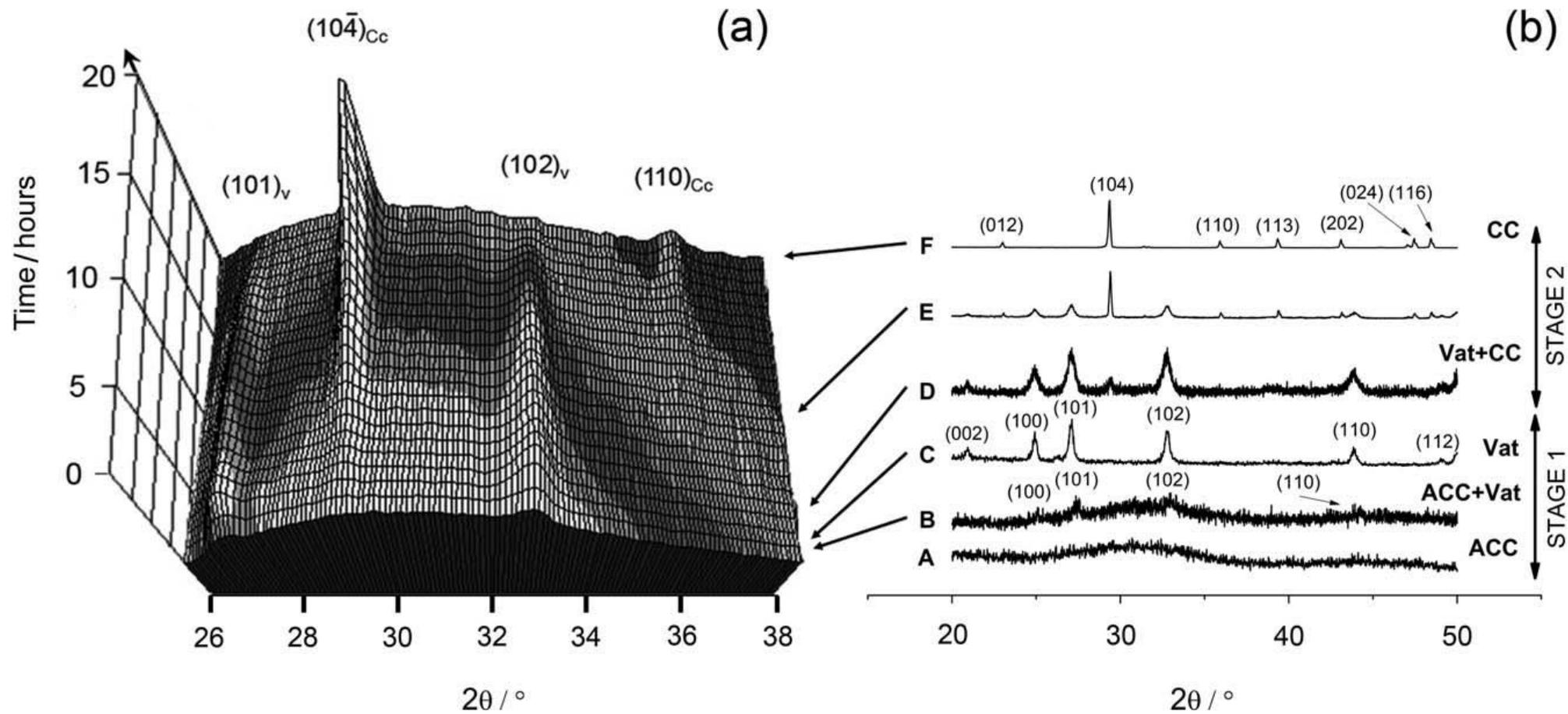


Рисунок 4. Рентгенограммы образцов карбоната кальция [48].

Сразу же после смешивания исходных растворов образуется белый гелеобразный осадок. Этот осадок не проявлял четких дифракционных пиков и обнаруживал только широкий горб, полученный из комбинированного рассеяния плохо упорядоченного осадка и водного раствора. Рентгенограмма образца А подтвердила, что этот начальный осадок состоял из плохоупорядоченного материала с двумя широкими горбами примерно на 30° и $45^\circ 2\theta$, которые характерны для аморфного карбоната кальция. По мере протекания реакции широкий горб начинает уменьшаться, и после зависящего от температуры периода индукции растут ватеритные (101) и (102) пики. Эти пики быстро увеличивались по мере того, как ватерит кристаллизовывался, пока они не достигли максимума (например, при $7,5^\circ\text{C}$ через 1 ч, см. рисунок 5). Как только был достигнут максимум, интенсивность пиков ватерита начала уменьшаться с параллельным ростом пиков кальцита (104) и (110). Кальцит был единственной кристаллической фазой в конце всех экспериментов, проведенных авторами [48], и во всех случаях реакция кристаллизации протекала как двухстадийный процесс. На первой стадии первоначально осажденный аморфный карбонат кальция кристаллизовался до промежуточной модификации ватерита. Второй этап представлял собой перекристаллизацию ватерита в кальцит. Относительная длительность двухступенчатого пути кристаллизации отчетливо проявляется, когда изменения степени превращения для ватерита и кальцита представлены как функции времени (например, $7,5^\circ\text{C}$, рисунок 5).

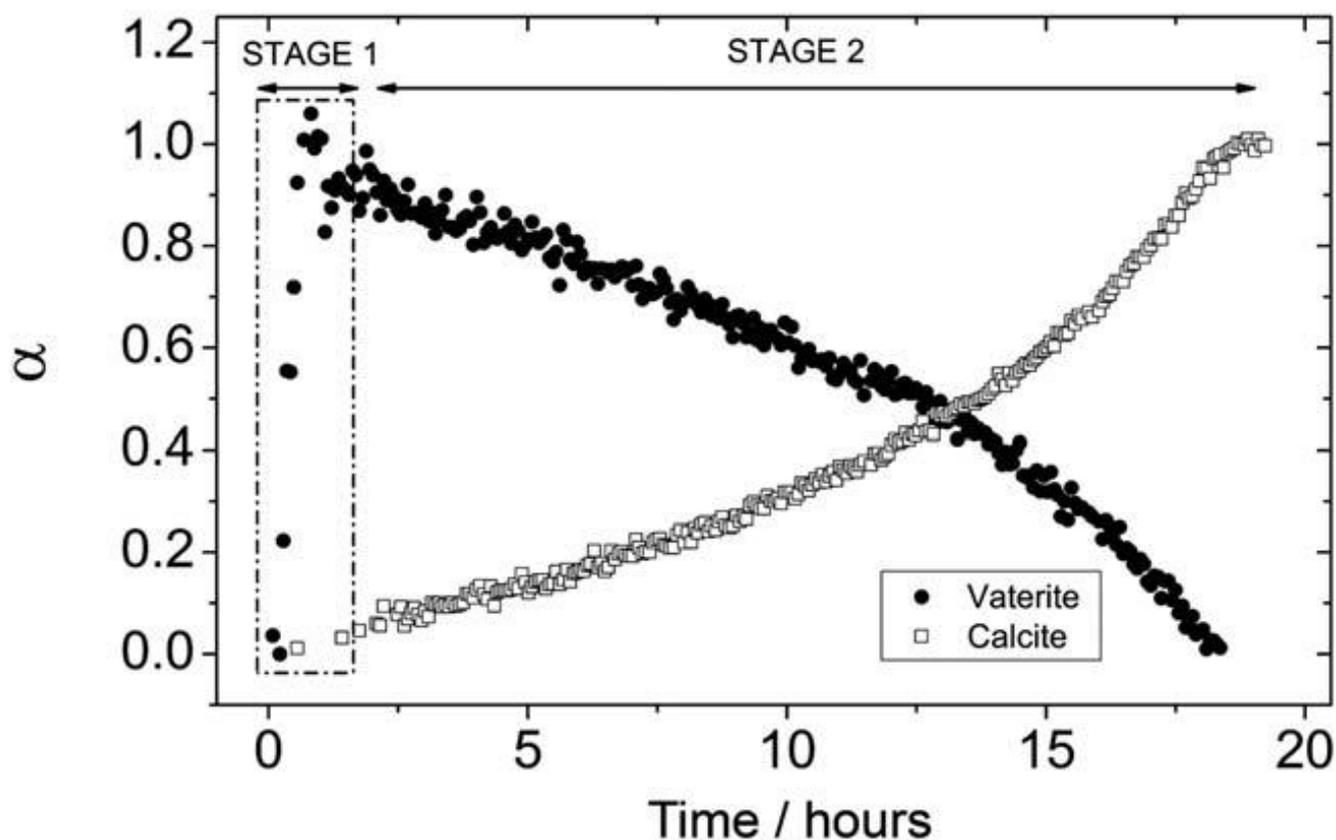


Рисунок 5. Процесс перекристаллизации ватерита в кальцит при температуре 7,5°C [48].

Микрофотографии осадков с первой стадии (рисунки б а–е) показали, что аморфный карбонат кальция, полученный сразу после смешивания, состоял из наночастиц диаметром менее 50 нм примерно сферической формы и низкой полидисперсности (рисунок б а). Крупные агрегаты (<500 нм), состояли из наночастиц ватерита и аморфного карбоната кальция (рисунок б с). Ватеритовые сферы сосуществовали в течение короткого периода времени (<15 мин при 7,5°C) с предшествующими наночастицами аморфного карбоната кальция. По мере протекания реакции плохо упорядоченный аморфный карбонат кальция полностью исчез, и остались только агрегаты ватерита микронного размера (рисунки б d, e). На второй стадии по мере протекания перекристаллизации количество ватерита уменьшалось, а кристаллы кальцита формировались на поверхности агрегатов ватерита (рисунки б f–g), что соответствует образцам D и E. На заключительных стадиях роста кальцита количество ватерита постепенно уменьшалось, пока

на поверхности вновь образовавшихся кристаллов кальцита не было только отдельных наночастиц (<50 нм) (рисунок 6h).

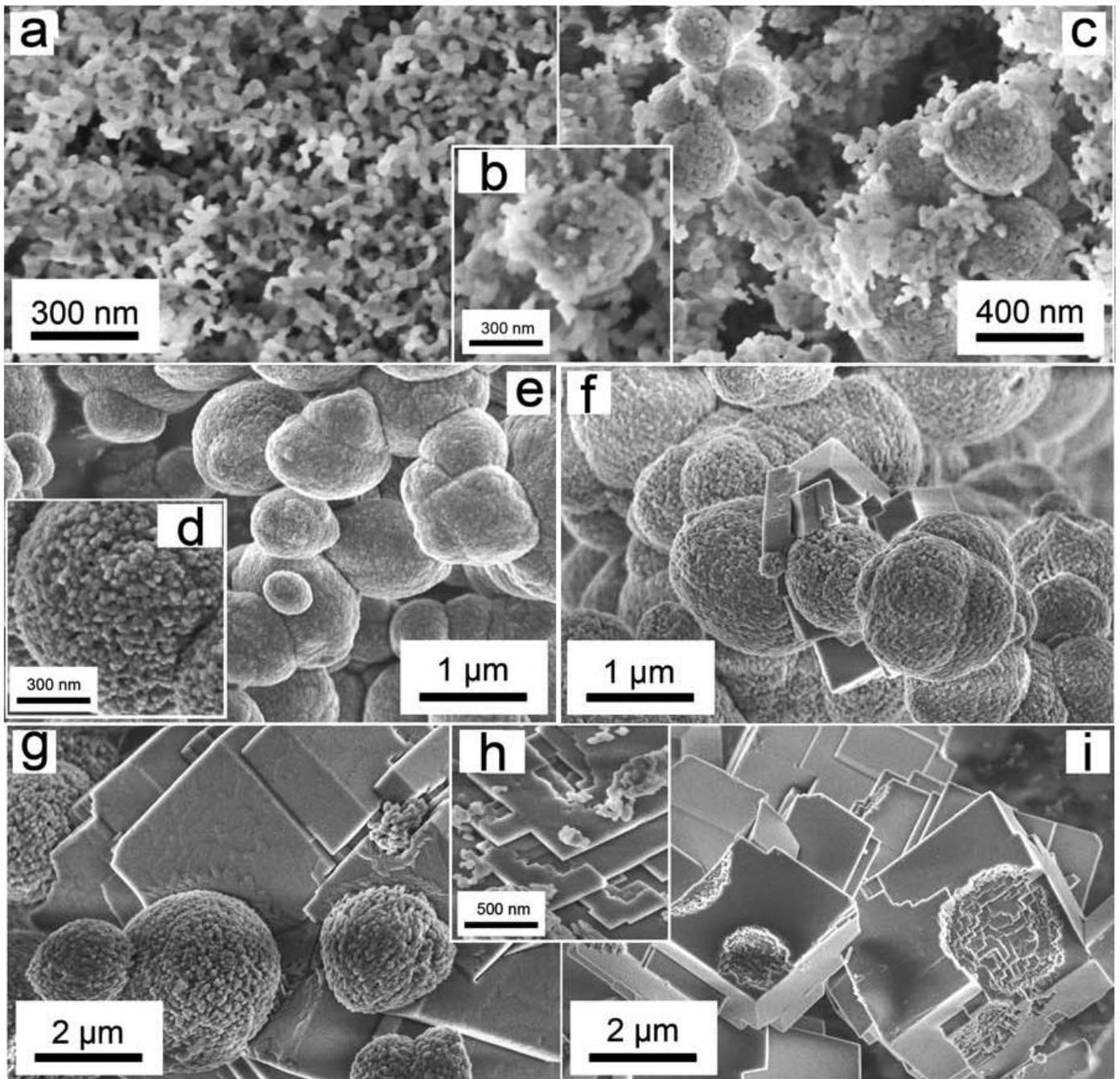


Рисунок 6. Микрофотографии карбоната кальция в процессе кристаллизации при температуре $7,5^{\circ}\text{C}$ [48].

Конечный итоговый продукт, кальцит, состоял из идиоморфных и субэдральных кристаллов, которые часто демонстрировали псевдосферические отливки после ватерита (рисунок б1). Эти отливки были образованы кальцитом, образующимся на сферических агрегатах ватерита и вокруг него.

Количественная оценка процесса кристаллизации аморфного карбоната кальция в ватерит также проведена авторами [48] на основе рентгеновских спектров. Во время кристаллизации интенсивность фона в диапазоне 2θ , где не наблюдались дифракционные пики, снижалась, а в пиках ватерита начал наблюдаться рост (рисунок 7, эксперимент при $7,5^\circ\text{C}$).

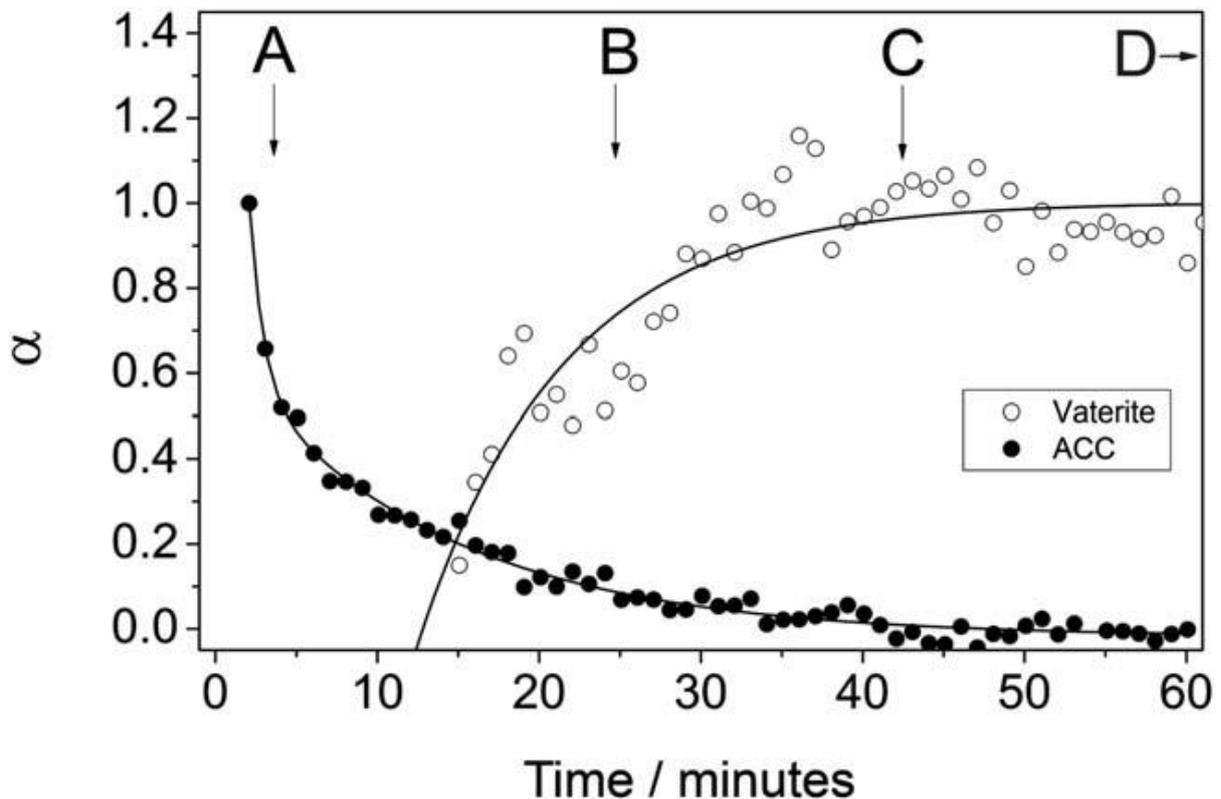


Рисунок 7. Зависимость интенсивностей пика (101) ватерита и фона аморфного карбоната кальция от времени при температуре $7,5^\circ\text{C}$ [48].

Уменьшение интенсивности фона показывает, что распад аморфного карбоната кальция связан с ростом площади пика ватерита (101). Интересно,

однако, что уменьшение интенсивности фона началось до того, как были обнаружены первые пики ватерита (например, при $7,5^{\circ}\text{C}$, пики ватерита начали расти через 14 мин после первоначального снижения интенсивности фона, создаваемого аморфным карбонатом кальция). Это явление наблюдалось авторами [48] при всех температурах. Распад аморфного карбоната кальция и рост ватерита хорошо коррелируется с наблюдениями в электронный микроскоп, которые также показывают сосуществование аморфного карбоната кальция с ватеритом в течение короткого промежутка времени (<15 мин при $7,5^{\circ}\text{C}$) (рисунок бб–с).

Таким образом, авторы [48] приходят к выводу, что преобразование аморфного карбоната кальция в ватерит обусловлено быстрой дегидратацией структуры аморфного карбоната кальция с последующей внутренней структурной перестройкой внутри отдельных наночастиц с образованием ватерита. Снижение интенсивности фона до образования ватерита может быть связано с начальной дегидратацией и локальным упорядочением структуры аморфного карбоната кальция до образования кристаллического ватерита. Этот механизм кристаллизации подтверждается недавней работой [10], в которой высказано предположение, что локальная координационная среда Са в структуре наноструктур аморфного карбоната кальция аналогична локальной кристаллической фазе CaCO_3 (например, ватерита и кальцита). Поэтому дегидратация и конденсация структуры аморфного карбоната кальция могут привести к образованию ватерита без существенных структурных перестроек.

В ходе второй стадии реакции ватерит кристаллизуется в кальцит. По мнению авторов [48] растворимость полиморфных модификаций карбоната кальция является ключевым фактором, определяющим рост кальцита в ходе этой стадии. Когда присутствует ватерит, состав раствора будет определяться растворимостью этой фазы, поскольку растворимость ватерита ($\text{ПР} = 1,22 \cdot 10^{-8}$) больше, чем у кальцита ($\text{ПР} = 3,31 \cdot 10^{-9}$) [49]. Авторы [48] показывают, что скорости распада ватерита и роста кальцита

увеличиваются со временем. Автор [50] в экспериментах на затравке предположил, что переход ватерита в кальцит определялся площадью поверхности присутствующего кальцита. В исследовании авторов [48] по мере протекания реакции количество вновь образовавшейся поверхности кальцита также увеличивается, и, следовательно, скорость реакции возрастает по мере полиморфного перехода. Это указывает на то, что растворение ватерита высвобождает ионы кальция и карбоната в раствор, которые затем переходят на поверхность растущих кристаллов кальцита. Этот механизм подтверждается микрофотографиями (рисунок б), в которых четко показаны кристаллы кальцита, растущие на поверхности агрегатов ватерита. Кроме того, сферические отливки, все еще очевидные в конечных кристаллах кальцита (рисунок б1), говорят о том, что растворение ватерита и осаждение кальцита являются отдельными процессами, что также подтверждает гипотезу о том, что превращение ватерита в кальцит не является твердофазным процессом, а представляет собой процесс, определяемый площадью поверхности взаимодействующих частиц.

Для построения зависимости площади дифракционных пиков кальцита (104) от времени авторами [48] была использована кинетическая модель, предложенная авторами [50] при исследовании процесса образования кальцита из ватерита в системах с затравкой и основанном на предположении, что при переходе от ватерита к кальциту раствор насыщен по отношению к ватериту, поэтому произведение активностей ионов раствора можно рассчитать по произведению растворимости ватерита при данной температуре. Эта кинетическая модель была применена к данным дифракционного эксперимента, проведенного при 25°C при допущении, что плотность кальцита составляет 2,71 г/см³ и кристаллы кальцита имеют ромбическую форму, с использованием константы скорости образования кальцита при 25°C ($2,67 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$) от [50] были рассчитаны константы скорости роста кальцита при каждой температуре (таблица 3).

Таблица 3. Результаты кинетического анализа зависимости площадей дифракционных пиков кальцита (104) от времени [48].

Температура, °С	Период индукции, с	Константа скорости, $\times 10^2 \text{ с}^{-1}$
7,5	5100	0,71
10	2880	0,86
20	936	2,19
25	792	2,67 [9]

Полученные величины периода индукции и константы скорости в зависимости от температуры были использованы авторами [48] для вычисления кажущихся энергий активации процессов нуклеации и кристаллизации кальцита путем построения зависимости констант скорости от температуры в координатах Аррениуса. Энергия активации нуклеации составила $73 \pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Данные авторов [48] и [50], нанесенные на один график, показывают отличную линейную корреляцию, что позволяет объединить результаты этих двух исследований. Полученное значение энергии активации роста кальцита с использованием данных обоих исследований составляет $66 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Описанные выше примеры различных подходов к изучению процесса кристаллизации карбоната кальция показывают, что кинетические параметры сложного многостадийного процесса как результат кинетического эксперимента зависят не только от многих физико–химических факторов, таких как температура, способ смешения реагентов, ионная сила, водородный показатель и степень пересыщения растворов [41, 42, 51–56], наличия микропримесей и др. [42, 55–56], но и, собственно, от постановки кинетического эксперимента.

Поскольку итогом расчета кинетических параметров процесса является определение энергии активации, целесообразно сравнить это значение, полученные разными исследователями. В работах, посвященных изучению

гомогенной нуклеации [42, 55–56], показано, что энергетический барьер находится в пределах 50–60 кДж/моль. Рост и осаждение кристаллов карбоната кальция на затравочных частицах характеризуется меньшими значениями энергии активации, составляющими 40–50 кДж/моль, а использование мелкодисперсных частиц, активированных ультразвуком [42, 55–56], позволяет еще существеннее снизить энергетический барьер до 30–40 кДж/моль. Следует заметить, что работы периода 1980–1990 гг. отличаются большим разбросом значений энергии активации, находящимся в интервале 33–155 кДж/моль, верхний предел которого отличается завышенным результатом, на этот факт обращают внимание сами исследователи [57].

По нашему мнению столь значительный разброс значений кинетических параметров процесса кристаллизации карбоната кальция связан с тем фактом, что большая часть работ выполнена путем анализа жидкой фазы, а кинетические расчеты основаны на ряде допущений, в частности касаемых изменения площади поверхности частиц твердой фазы в процессе кристаллизации. Поэтому мы считаем крайне необходимым непрерывный контроль параметров твердой фазы в процессе кристаллизации. Так, результаты рентгеновского анализа осадка в течение всего процесса кристаллизации карбоната кальция [48] позволили исключить сомнения в фазовом составе твердой фазы и доказать двухстадийность процесса кристаллизации кальцита через ватерит. Не менее важной представляется непрерывная оценка размеров частиц твердой фазы в процессе кристаллизации, что является основной целью настоящих исследований.

1.5. Природные воды и водоподготовка

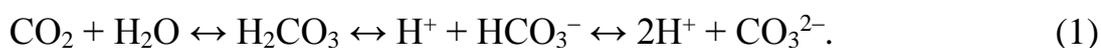
Состав примесей пресных водоемов зависит от их географического положения, состава грунтов, сточных вод промышленных предприятий и коммунальных служб городов, а также разгрузки артезианских и подземных вод. По составу химических примесей природные воды можно разделить на три класса: гидрокарбонатные (площадь бассейнов этих рек составляет 83 % территории страны), сульфатные и хлоридные.

Роль подземных пресных вод в общем балансе водопотребления как в нашей стране, так и за рубежом постоянно возрастает. В качестве источников водоснабжения обычно используются воды грунтовые и артезианские. Для водоснабжения наиболее широко используются артезианские воды [58].

Природные воды можно рассматривать как малоконцентрированные многокомпонентные равновесные системы. Содержащиеся в воде примеси подразделяют на гетерогенные и гомогенные [59–66]. Технология водоподготовки должна обеспечить качество воды, соответствующее принятым нормам [67].

Щелочность определяет буферизацию природных вод. Различают гидратную, карбонатную и гидрокарбонатную щелочность. Гидратная форма щелочности возникает при $pH > 8,5$, в основном при обработке воды. В природных водах, как правило, щелочность совпадает с величиной гидрокарбонатной щелочности. Гидрокарбонаты наиболее распространены в природных водах поверхностных водоемов и подземных вод. Их содержание редко превышает 250 мг/л.

Различные формы угольной кислоты в водных растворах связаны так называемым динамическим углекислотным равновесием (1):



Часть свободной угольной кислоты, находящейся в равновесии с гидрокарбонатами, называется равновесной. При нарушении углекислотного равновесия в присутствии ионов кальция (магния) образуется осадок карбоната кальция (магния) согласно уравнению (2):



Карбонатная жесткость воды обусловлена содержанием карбонатов и гидрокарбонатов кальция и магния, некарбонатная – содержанием кальциевых и магниевых солей серной, соляной, кремниевой и азотной кислот, общая жесткость равна суммарному значению карбонатной и некарбонатной составляющих.

Присутствие карбоната (гидрокарбоната) кальция (магния) в воде приводит к образованию накипи в теплообменных аппаратах, концентрационной поляризации в мембранных аппаратах, вызывает ухудшение технологических процессов. Высокое содержание кальция (магния) характерно в основном для артезианских вод гидрокарбонатного или хлоридного типа.

В последние годы в технологиях очистки и опреснения природных вод на первое место выходят мембранные методы разделения, в которых отделение воды от различных примесей осуществляется с помощью селективно–проницаемых перегородок. Микро– и ультрафильтрационные мембраны позволяют отделять взвешенные, коллоидные частицы и крупные органические молекулы, не изменяя солевого состава воды; нанофильтрация и обратный осмос позволяют в той или иной степени извлекать истинно растворенные вещества: молекулы и ионы.

Технологическое отличие мембранного разделения от прямой фильтрации заключается в существовании трех потоков – подлежащей очистке исходной воды, очищенной воды (пермеат, или фильтрат) и остатка исходной воды с повышенным содержанием субстанции, от которой производится очистка (концентрат). Различия потоков вызваны в основном явлениями концентрационной поляризации и отложением осадков на

мембране. При этом в ряде случаев, характерных для микро- и ультрафильтрации, поток концентрата может равняться нулю (фильтрация в тупик), однако и в этом случае периодически проводится промывка мембран и возникает третий поток – промывные воды.

Для удаления отложений с поверхности мембран периодически используются промывки химическими реагентами (растворы лимонной и минеральных кислот, щелочей, ЭДТА, фосфоновых кислот и композиции на их основе) [68–70]. Однако частые химические промывки приводят к сокращению срока службы мембран.

1.6. Антискаланты, их назначение и применение

Формирование частиц и отложений малорастворимых соединений, в число которых входит карбонат кальция различных полиморфных форм является серьезной проблемой для промышленных установок (мембранного, теплотехнического и нефтепромыслового оборудования), где используется не умягченная техническая вода. Формирование таких отложений на рабочих поверхностях технологического оборудования и трубопроводов снижает эффективность их работы и приводит к повышению эксплуатационных расходов. По этой причине разработка физико-химических основ процесса ингибирования и поиск эффективных антискалантов – ингибиторов роста кристаллов малорастворимых соединений является актуальной.

Поскольку природная вода разнообразна по своему химическому составу и используется для решения большого круга технологических задач, необходим широкий ассортимент ингибиторов [71–74]. В настоящее время на рынке антискалантов представлены реагенты с рабочим диапазоном рН от кислых до щелочных. Основными механизмами действия антискалантов являются их адсорбция на поверхности зародышей частиц или их встраивание в кристаллическую решетку образующейся фазы. Выбор того

или иного типа ингибитора осуществляется экспериментальными исследованиями применительно к конкретным условиям.

Диспергаторы – это такие вещества, действие которых не препятствует кристаллизации солей, а лишь видоизменяет форму кристаллов.

Комплексоны (хелаты), являющиеся производными аминополикарбонновых кислот, способны «связывать» ионы кальция или железа и препятствовать их реакции с ионами сульфата или карбоната (например, трилон Б – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) [75—77]. Их недостатком является тот факт, что эффективность их действия достигается лишь при применении в стехиометрических количествах, вследствие чего при большом пересыщении растворов осадкообразующими ионами их использование экономически не оправдано.

Комплексоны с фосфоновыми группами – вещества, обладающие «пороговым» эффектом (например, оксиэтилиденди– фосфоновая, нитрилотриметилфосфоновая кислоты и т.п.), присутствуя в растворе в субстехиометрической концентрации, препятствуют росту кристаллов малорастворимых солей. Механизм их действия до настоящего времени четко не выяснен. Некоторые исследователи считают, что ингибиторы этого типа образуют с осадкообразующими ионами устойчивые водорастворимые комплексы, другие предполагают, что в основе механизма их действия лежат процессы адсорбции ингибитора на зародышах (центрах) кристаллизации. Эти комплексоны видоизменяют форму кристаллов и препятствуют их росту. Их эффективность весьма высока.

Фосфонаты применяют как самостоятельно, так и в виде смесей с гуминовыми кислотами и синтетическими полимерами [78]. Введение поверхностно–активных веществ повышает эффективность применения фосфонатов, еще более эффективно использование их комплексов с металлами. Широкое распространение в качестве антискалантов, как в отечественной, так и мировой практике получили комплексы фосфоновых

кислот с ионами металлов [79—90], а также антискаланты на основе фосфоновых кислот и полимеров [91—94].

Первые предложения о применении фосфонатов в отечественной практике принадлежат Дятловой и др. [95]. Из числа фосфонатов востребованы производные нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) кислоты $N(CH_2PO_3H_2)_3$ и оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты $CH_3C(OH)(PO_3H_2)_2$. Имеется большой опыт практического применения фосфонатов для защиты теплотехнического оборудования от обрастания кристаллами солей щёлочноземельных металлов [96, 97], наработки этих авторов в значительной мере развиты в трудах [82—85]. На основе НТФ кислоты синтезирован ингибитор отложений минеральных солей ИОМС–1 [98], представляющий собой водный раствор натриевых солей НТФ кислоты с примесями метилиминодиметилфосфоновой кислоты с $pH = 5,5 - 7,5$, который показал достаточно высокую эффективность защиты от роста кристаллов $CaCO_3$ и $CaSO_4$ в водных средах. Известны близкие по составу и свойствам ингибиторы «Аминат–А» и «Аминат–К» [99].

Предложен ряд сложных составов на основе фосфоновых кислот, например, состав для предотвращения отложений и коррозии, который содержит 13–25% фосфонсодержащих комплексов и 1–20% серийно выпускаемого антифриза, входящий в состав которого этиленгликоль позволяет подавлять солеотложения при температурах более $90^\circ C$ и ингибировать коррозию стали [100]. Эффективными композициями признаны составы [101—103], применение которых при высоких степенях пересыщения неорганическими солями показало большую эффективность, в сравнении с чистой ОЭДФ.

Запатентован состав для предотвращения отложения солей и песка при добыче нефти [104], который содержит 5–75% НТФ или ОЭДФ кислоты и нефтяной строительный битум, позволяющий, по утверждению авторов, защитить нефтепромысловое оборудование от воздействия песка.

Известен состав для ингибирования солеотложений, коррозии и отмывки оборудования в системах оборотного водоснабжения, содержащий по 5–12% ОЭДФ кислоты, полифосфата натрия и лигносульфоната натрия, а также 8–16% окиси алкилдиметиламина [105].

Рецептура [106], содержит 20–40% нитрилотриметилфосфоната кальция, 10–30% оксиэтилидендифосфоната натрия, 10–30% отходов полистирола и 20–40% кубового остатка производства капролактама на стадии бензойной кислоты, пролонгирующих действие ингибитора.

Известен способ предотвращения солеотложений и биообрастаний в системах водоснабжения [107], который заключается в использовании композиции ингибитора ИОМС–1 и его комплекса с медью в мольном соотношении 5:1 – 1:1.

Большое практическое применение в качестве ингибиторов роста кристаллов получили комплексы ОЭДФ и НТФ кислот с цинком. Первоначально комплекс ОЭДФ кислоты с цинком (оксиэтилидендифосфатоцинкат, $ZnOЭДФ$) был предложен в качестве ингибитора коррозии как в самостоятельно, так и в смеси с солями алюминия [71, 108–109]. Однако эксплуатационные испытания показали, что помимо противокоррозионного действия, $ZnOЭДФ$ является эффективным ингибитором кристаллизации $CaCO_3$, $CaSO_4$, $BaSO_4$.

Эффективность ингибирования солеотложения зависит от строения и химического сродства компонентов, входящих в состав реагента, содержащего ингибиторы [110]. Смешение ингибиторов обычно приводит к синергетическому эффекту. В качестве исходных ингредиентов для получения синергетической многокомпонентной композиции используют различные классы ингибиторов. Однако определенные принципы комбинирования ингибиторов для получения композиций не разработаны.

В настоящее время проведено фундаментальное исследование комплексонов и комплексонатов [111–113]. Установлено их строение, открыты эффекты стабилизации, субстехиометрического (на 2–3 порядка

меньше стехиометрического) взаимодействия и скользящей реакции; разработана математическая модель процесса ингибирования фосфоновыми соединениями кристаллизации солей [114]; разработаны рекомендации по применению термодинамических критериев для оценки накипеобразующей способности воды [115] и методика расчета расхода фосфоновых кислот и фосфонатов для предотвращения накипеобразования [116].

В механизме ингибирующего действия фосфоновых соединений эффект субстехиометрии определяется избирательной сорбцией органических молекул на активных центрах образующихся кристаллов. Эти комплексоны увеличивают удельную поверхностную энергию зародыша, его радиус и уменьшают скорость зародышеобразования. Способность фосфоновых соединений ингибировать процесс кристаллизации карбоната кальция определяется близкими параметрами его кристаллической решетки и фосфонат иона, который имеет форму искаженного тетраэдра.

Авторы работы [117] отмечают, что действие полимерных добавок сводится к уменьшению числа зародышей, замедлению их роста и, благодаря ПАВам, образованию пленки вследствие селективной адсорбции на гранях кристаллов, вырастающих из раствора, причем в основном на гранях с большой поверхностной активностью.

Пленки задерживают скорость роста кристаллов в каком-либо направлении и изменяют их форму, стремясь к глобулярной. Часто скорость роста кристаллов пропорциональна поверхностному натяжению и даже при малых количествах добавок полимерных веществ, существенно изменяется степень смачивания частиц, характер процесса кристаллизации и свойства осадка.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования, приборы и реактивы

Объектами исследования являлись водные растворы карбоната кальция от двух– до шестикратного пересыщения относительно равновесной концентрации.

Приборы:

термостат «LT 300» (ЛИОР, РФ), иономер «Эксперт – 001» (Эконикс, РФ), кондуктометр «Эксперт – 002» (Эконикс, РФ), лазерный анализатор размеров частиц Nanotrac ULTRA («Microtrac Inc.», США), оптический микроскоп Levenhuk с цифровой камерой c130 («Levenhuk Inc.», США), рентгеновский дифрактометр Rigaku D/MAX – 2500 (Rigaku, Япония), сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM–6510 LV («JEOL», Япония).

Реактивы:

бидистиллированная вода, кальций хлористый (CaCl_2) – б/в, ч.д.а. ГОСТ 4460–79; гидрокарбонат натрия (NaHCO_3) – х.ч. ГОСТ 4201–79; натрий углекислый (Na_2CO_3) – б/в, х.ч. ГОСТ 83–79; натрий хлористый (NaCl) – фиксанал – 0,1 М ТУ 6–09–2540–72, динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (трилон Б) – фиксанал – 0,1 н, ТУ 6–09–2540–72, индикатор эриохром черный Т, аммиачный буферный раствор, раствор комплексона III 0,01 М, образцовые буферные растворы [118] с аттестованными значениями pH 6,86; 9,18 и 12,43 при температуре 25°C ГОСТ 4919.2–77 и ГОСТ 8.135–2004.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Комплексометрическое определение ионов кальция в растворе

К раствору, содержащему ионы кальция, прибавляют воду до объема 100 мл, 5 мл аммиачного буферного раствора (pH = 10), 4–5 капель индикатора и титруют 0,01 М раствором комплексона III до перехода винно–красной окраски в синюю. Концентрацию ионов кальция рассчитывали по формуле:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})}{V_n},$$

где $c(\text{Ca}^{2+})$ – концентрация ионов кальция в анализируемом растворе, моль/л; $c(\text{ЭДТА})$ – концентрация титранта, моль/л; $V(\text{ЭДТА})$ – объем титранта, пошедший на титрование, мл; V_n – объем пипетки (аликвоты) анализируемого раствора, мл [119–121].

2.2.2. Определение содержания карбонат–иона в растворе методом потенциометрического титрования

В водном растворе карбонат–ион является слабым анионным основанием, протонирующимся по двум ступеням (3) и (4):



В силу того, что отношение констант составляет четыре порядка $K_1:K_2 \approx 10^4$, кривая титрования характеризуется двумя ступенями pH, соответствующими последовательному оттитровыванию ионов гидрокарбоната и угольной кислоты.

При титровании Na_2CO_3 до гидрокарбоната натрия по реакции (5)



фактор эквивалентности равен $f_{\text{эkv}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$.

При титровании Na_2CO_3 как двухкислотного основания по реакции (6)



фактор эквивалентности равен $f_{\text{эkv}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5$.

Смещению равновесия вправо способствует образующаяся слабая угольная кислота, которая в силу неустойчивости распадается с выделением диоксида углерода (7):



2.2.3. Определение pH растворов карбоната кальция

Для определения водородного показателя использовали многоканальный иономер «Эконикс – Эксперт – 001» [122].

Измерения концентрации ионов водорода (pH) выполняли с помощью стеклянного электрода ЭСЛ–43–07СР и хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ–1М3.1, серийно выпускаемых РУП «Гомельский завод измерительных приборов», характеристики которых приведены в таблицах 4 и 5 соответственно.

Таблица 4. Характеристики стеклянного электрода.

Марка	ЭСЛ-43-07СР
Диапазон измерения рН при 25°C	0–12 рН
Температура анализируемой среды	0–50°C
Давление анализируемой среды	Атм.
Координаты изопотенциальной точки	$pH_i = 7$ рН $E_i = -25$ мВ
Электрическое сопротивление при 20°C	(50±40) МОм
Индикаторная часть электрода	Специальное стекло
Относительная погрешность измерений	±1,0%
Габаритные размеры электрода, не более: – диаметр погружной части электрода – длина электрода – кабель, длина	12 мм 160 мм 1000 мм
Разъём	СР-50

Таблица 5. Характеристики хлорсеребряного электрода сравнения.

Марка	ЭВЛ–1М3.1
Температура анализируемой среды	0–100°C
Давление анализируемой среды	Атм.
Электрическое сопротивление при 0°C	Не более 20 кОм
Потенциал электрода относительно нормального водородного электрода при 20°C	(201±3) мВ
Скорость истечения раствора КСl через электролитический ключ	0,3–3,5 мл в сутки
Электрическое сопротивление при 0°C	Не более 20 кОм
Система электрода сравнения	Ag/AgCl + КСl
Электролит электрода сравнения	Насыщенный раствор КСl
Относительная погрешность измерений	±1,0%
Габаритные размеры электрода, не более: – диаметр погружной части электрода – длина электрода – провод, длина	12 мм 150 мм 1000 мм
Разъём	ШП4–2

2.2.4. Определение удельной электропроводности растворов карбоната кальция

Измерения удельной электропроводности исследуемых растворов выполняли с помощью кондуктометра «Эксперт – 002–Х» [123]. Основные характеристики этого измерительного прибора приведены в таблице 6.

Автоматическое приведение измерений удельной электропроводности растворов к заданной температуре раствора осуществлялось комбинированным датчиком. С его помощью в режиме измерений прибора одновременно регистрируются удельная электропроводность и температура, значение которых отображается на экране дисплея.

Таблица 6. Характеристики датчика удельной электропроводности с термоэлектрическим преобразователем.

Марка	УЭП–П–С
Температура анализируемой среды	0–55°С
Давление анализируемой среды	Атм.
Диапазон измерений	$1 \cdot 10^{-6} - 150$ См/м
Относительная погрешность измерений	$\pm 1,0\%$
Габаритные размеры датчика, не более:	
– диаметр погружной части	10 мм
– длина	100 мм
– провод, длина	1000 мм
Разъём	RS232C

2.2.5. Определение размера образующихся частиц карбоната кальция методом динамического светорассеяния

Принцип действия лазерных анализаторов размеров частиц Nanotrac основан на методе динамического рассеяния оптического излучения. Благодаря броуновскому движению частиц при рассеянии происходит изменение частоты излучения в соответствии с эффектом Доплера. Далее реализуется расчет автокорреляционной функции опорного и рассеянного сигнала. Обратное преобразование Фурье позволяет рассчитать значения интенсивностей рассеянного излучения, пропорциональных различным размерам частиц.

Модификация Nanotrac Ultra позволяет проводить измерения с малыми концентрациями частиц в анализируемых образцах.

Управление анализатором осуществлялось с помощью программного обеспечения «Microtrac FLEX» [124]. После введения обозначения пробы, значения pH и формы частиц производится измерение их размеров, по окончании которого результаты выводятся в виде таблиц и графиков в окне программы.

2.2.6. Определение размера образующихся частиц карбоната кальция методом оптической микроскопии

Образование осадка карбоната кальция наблюдали при помощи микроскопа Levenhuk с цифровой камерой c130 Microscope Digital Camera. Камера позволяет получить изображение, которое выводится на экран компьютера в режиме реального времени. Основные технические данные камеры представлены в таблице 7. В комплект входит 3 объектива с увеличениями x4, x10, x40.

Таблица 7. Технические характеристики цифровой камеры Microscope Digital

Технические данные	Значение параметра
Модель камеры	C130
Максимальное разрешение	1280x1008
Число мегапикселей	1.3
Диаметр поля зрения	18 мм
Диапазон рабочих температур	-30...70

После одновременного сливания из пробирок исходных растворов карбоната натрия и хлорида кальция в чашку Петри и осуществляли как визуальный контроль образования осадка карбоната кальция, так и его фотографирование с определенной периодичностью с целью дальнейшей математической обработки полученных результатов.

2.2.7. Рентгенофазовый анализ осадков

Рентгенофазовый анализ (РФА) является одним из наиболее универсальных методов изучения кристаллических материалов. Он позволяет определять минералогический состав природных минералов и искусственных материалов, исследовать процессы структурообразования и разложения, а также явления полиморфизма [125].

Фазовый состав и параметры ячейки осадков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX – 2500 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне сканирования образца $2\theta = 2\text{--}80^\circ$. Напряжение на трубке 45 кВ, ток трубки 250 мА. Идентификацию осадков проводили с помощью базы данных JCPDS–ICDD. Используя формулу Шеррера [126] рассчитывали размеры кристаллитов:

$$L = \frac{A\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где A – безразмерный форм–фактор (обычно принимается равным 0.9), θ – длина волны рентгеновских лучей, β – уширение пика на половине высоты (2θ), θ – брегговский угол.

2.2.8. Анализ осадков методом сканирующей электронной микроскопии

Морфологию осадков карбоната кальция изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM–6510 LV с системой низкого вакуума. Напряжение на ускоряющем электроде 20 кВ, увеличение $500\times$ – $10000\times$, разрешение 0,1 нм.

Помимо вышеперечисленных приборов в работе для разделения водных суспензий карбоната кальция использовалась центрифуга ОПН–3.02; термостатирование исследуемых систем обеспечивали с помощью термостата «LT 300» (ЛИОР, РФ), точность поддержания температуры $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование включает в себя изучение формальной кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах, а также влияния условий синтеза на характеристики осажденной фазы.

3.1. Экспериментальная установка для изучения кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах по жидкой фазе

В термостат «LT 300» помещали колбы с исходными растворами хлорида кальция и карбоната натрия определенного объема и концентрации, термостатировали их до заданной температуры с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$, после чего заливали в стехиометрическом соотношении в стеклянный изолированный реактор объемом 300 мл с электродами и датчиком температуры, подключенный к четырёхканальному иономеру (рисунок 8). Также в реактор введен датчик для измерения электропроводности, подключенный к кондуктометру. Иономер и кондуктометр подключены к персональному компьютеру. С интервалом 3 с значения электродных потенциалов, а также значения температуры и удельной электропроводности регистрировались и сохранялись на жестком диске компьютера. Через определенные промежутки времени из реактора отбирали аликвоты объемом 1 мл и после центрифугирования определяли концентрацию ионов кальция в фугате комплексонометрическим методом. Эксперимент завершали по установлению постоянной концентрации ионов кальция.

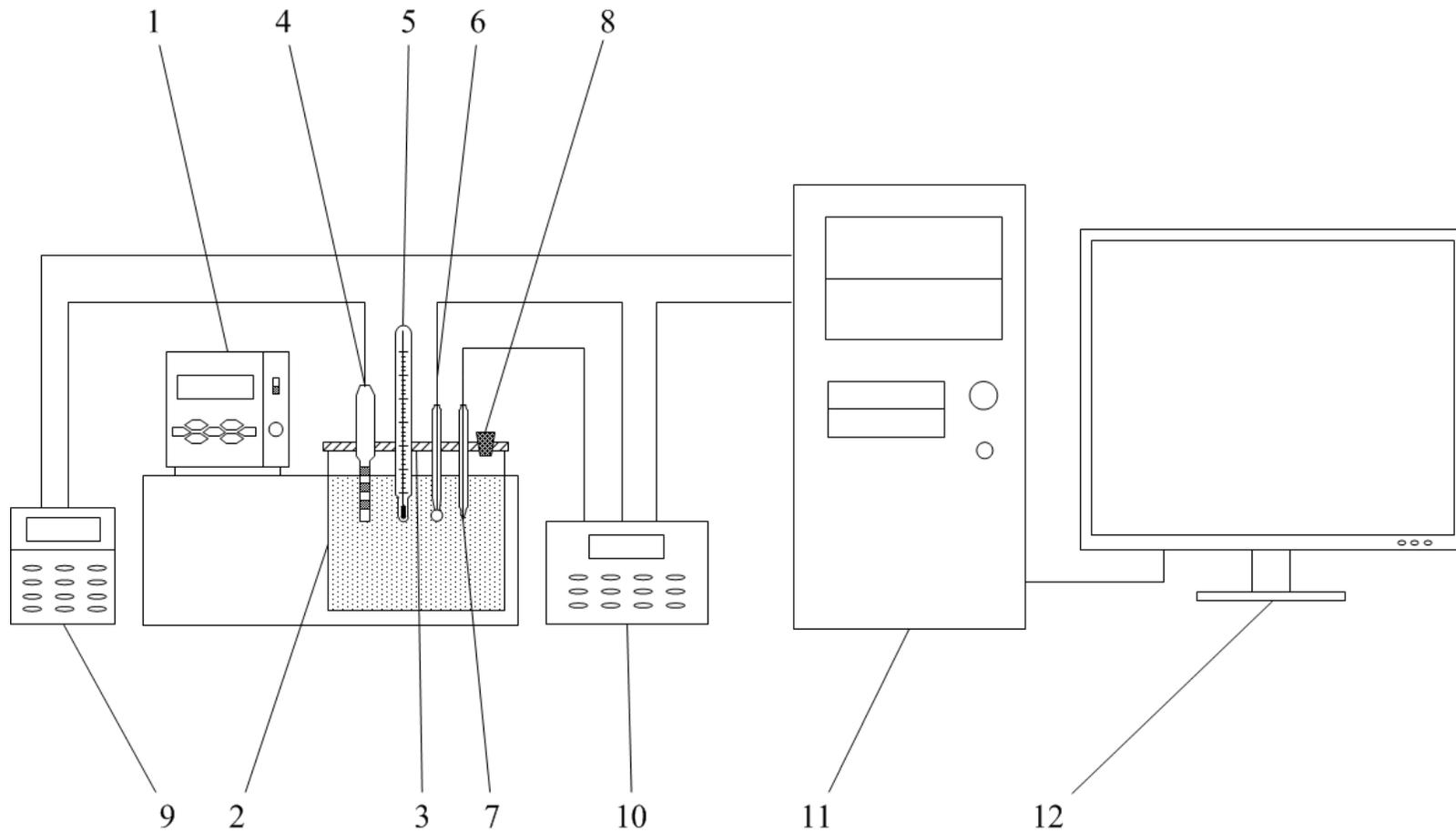


Рисунок 8. Схема экспериментальной установки: 1– термостат, 2 – реактор, 3 –крышка, 4 – электрод кондуктометра, 5 – термометр, 6 – стеклянный электрод, 7 – электрод сравнения, 8 – пробка отверстия для отбора проб, 9 – кондуктометр, 10 – иономер, 11 – персональный компьютер, 12 – монитор.

3.2. Экспериментальная установка для изучения кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах по твердой фазе

Большинство работ, посвященных исследованию процесса кристаллизации карбонатов кальция, магния и других солей ограниченной растворимости, таких как CaCO_3 , CaSO_4 , CaHPO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ из растворов, выполнялось преимущественно анализом жидкой фазы комплексонометрическим [127 – 129], ионометрическим [127, 130], кондуктометрическими методами или их комбинированием [131]. Попытки исследования кинетики кристаллизации по твердой фазе нефелометрическим методом приводили к большим погрешностям (до 100%), а ошибка определения фотометрическим методом порога спонтанного снятия пересыщения составляла порядка 30% [132]. На наш взгляд, методологически более интересно судить о процессе кристаллизации путем оценки величины размеров частиц образующейся твердой фазы. Использование лазерного анализатора и оптического микроскопа для этой цели позволяет получать более точные данные (с погрешностью не более 10%) [133]. Предложенный методологический подход к изучению процесса кристаллизации по твердой фазе заключается в оценке двумя независимыми инструментальными методами размеров частиц в диапазоне 0,8 нм – 100 мкм. Полученные зависимости размера частиц от времени позволяют определить кинетические параметры и энергетические характеристики периодов индукции и кристаллизации. Точность метода оценена путем сопоставления результатов анализа твердой и жидкой фаз на примере спонтанного снятия пересыщения карбоната кальция из водных растворов. Схема экспериментальной установки для оценки размеров частиц твердой фазы с помощью лазерного анализатора Nanotracs ULTRA представлена на рисунке 9.

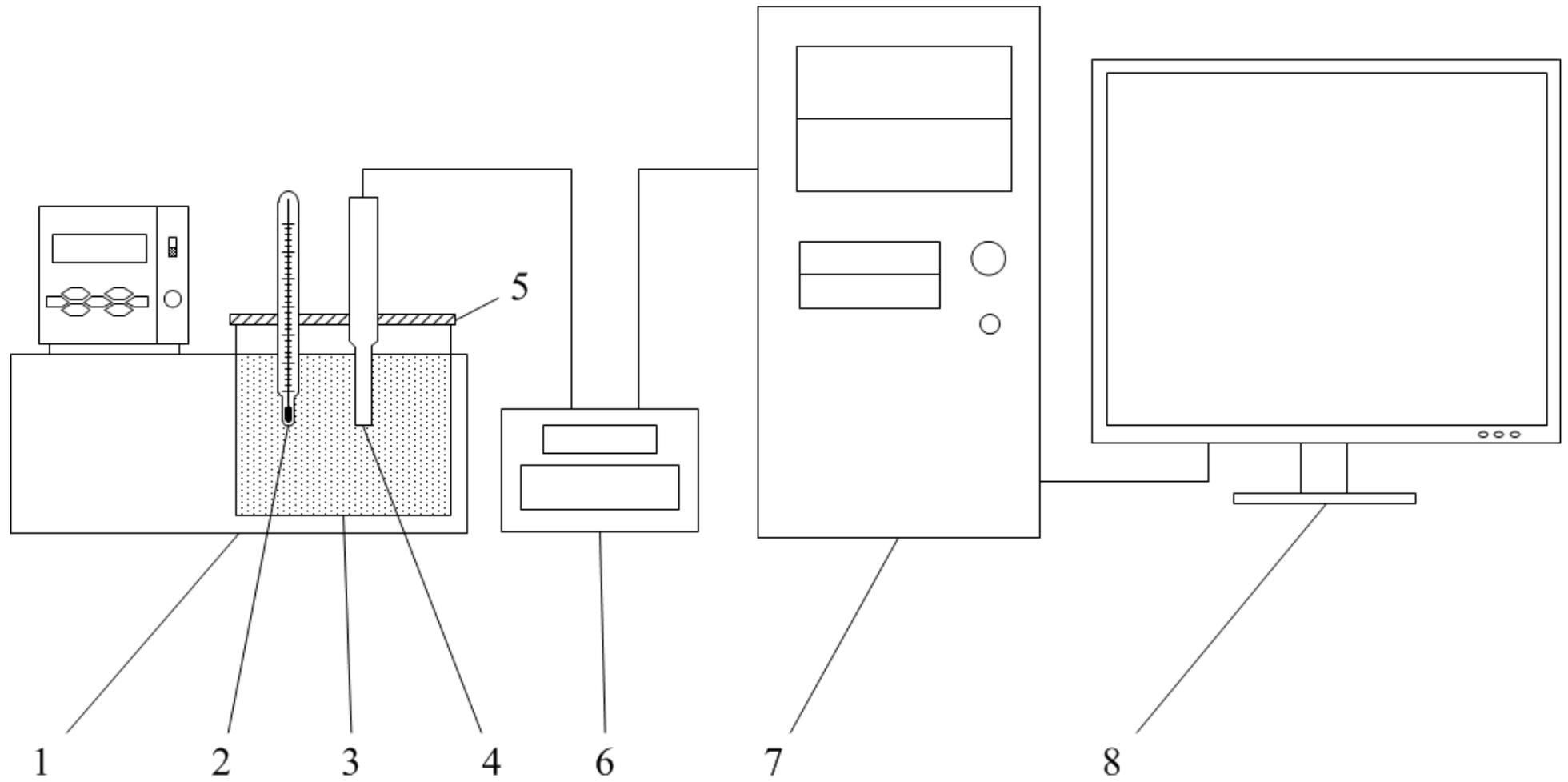
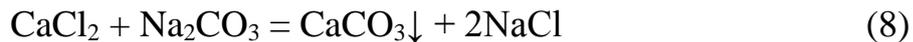


Рисунок 9. Схема экспериментальной установки: 1 – термостат, 2 – термометр, 3 – измерительная ячейка, 4 – датчик анализатора, 5 – крышка, 6 – анализатор частиц, 7 – персональный компьютер, 8 – монитор.

3.3. Изучение кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах по жидкой фазе

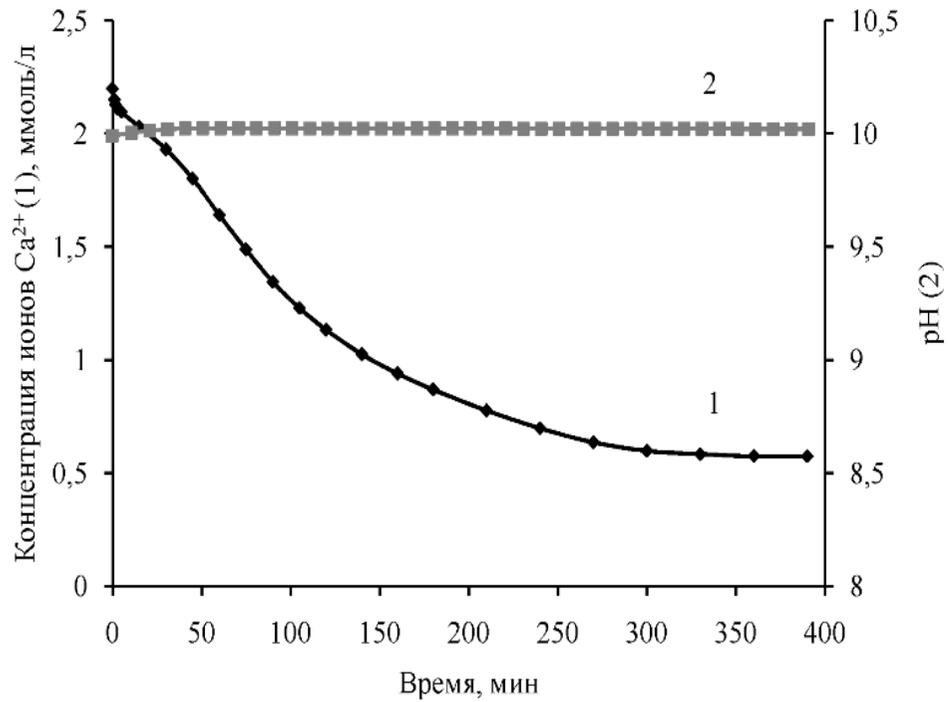
Модельные системы получали смешиванием растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 одинаковой молярной концентрации. Твердая фаза образовывалась в соответствии с уравнением реакции (8):



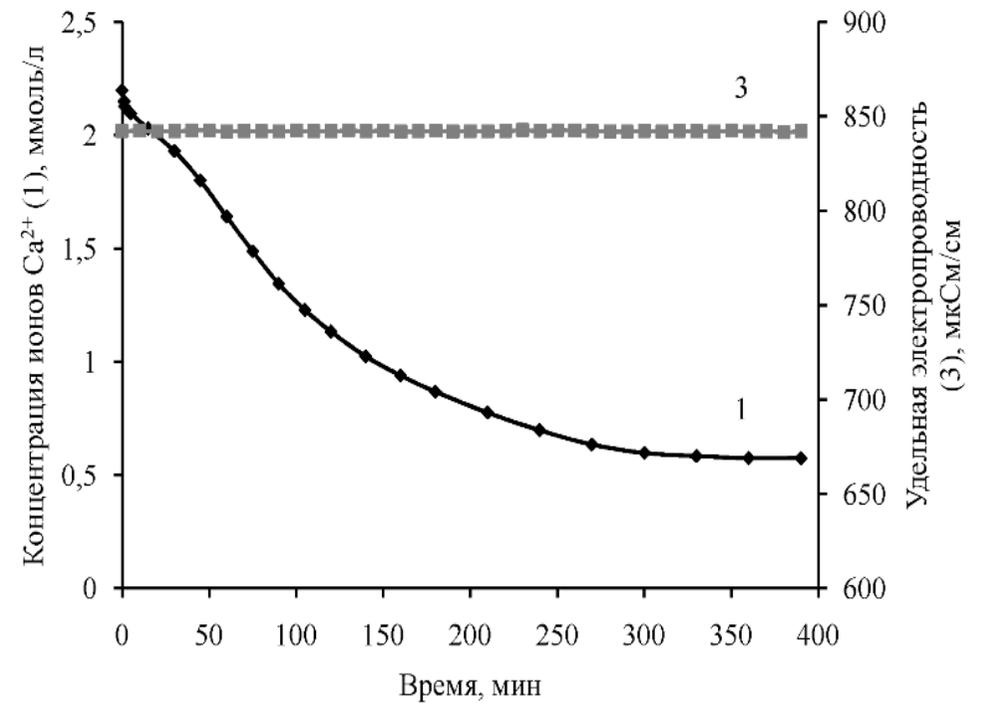
Степени пересыщения модельных систем (X) рассчитывались по отношению к $c^*_{\text{лит}}(\text{CaCO}_3) = 5,60 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25°C .

Исходные растворы хлорида кальция и карбоната натрия готовили на фоне постоянной ионной силы, создаваемой хлоридом натрия ($c(\text{NaCl}) = 0,10$ моль/л), что обеспечивало постоянное значение коэффициента активности отдельных ионов. В этих условиях концентрация определяемого иона прямо пропорциональна его активности [134]. Активность твердого карбоната кальция принимали 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 проводили 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 (рисунок 10); $\kappa = 842,4$ мкСм/см, ошибка эксперимента 1,2%.



а)



б)

Рисунок 10. Потенциометрический контроль процесса образования и кристаллизации карбоната кальция: а) показателя pH раствора, б) удельной электропроводности раствора.

Значения равновесных концентраций ионов кальция, полученные нами (рисунок 11, линия 1), имеют хорошую сходимость с литературными данными [1, 2] с учетом ионной силы раствора (рисунок 11, линия 2).

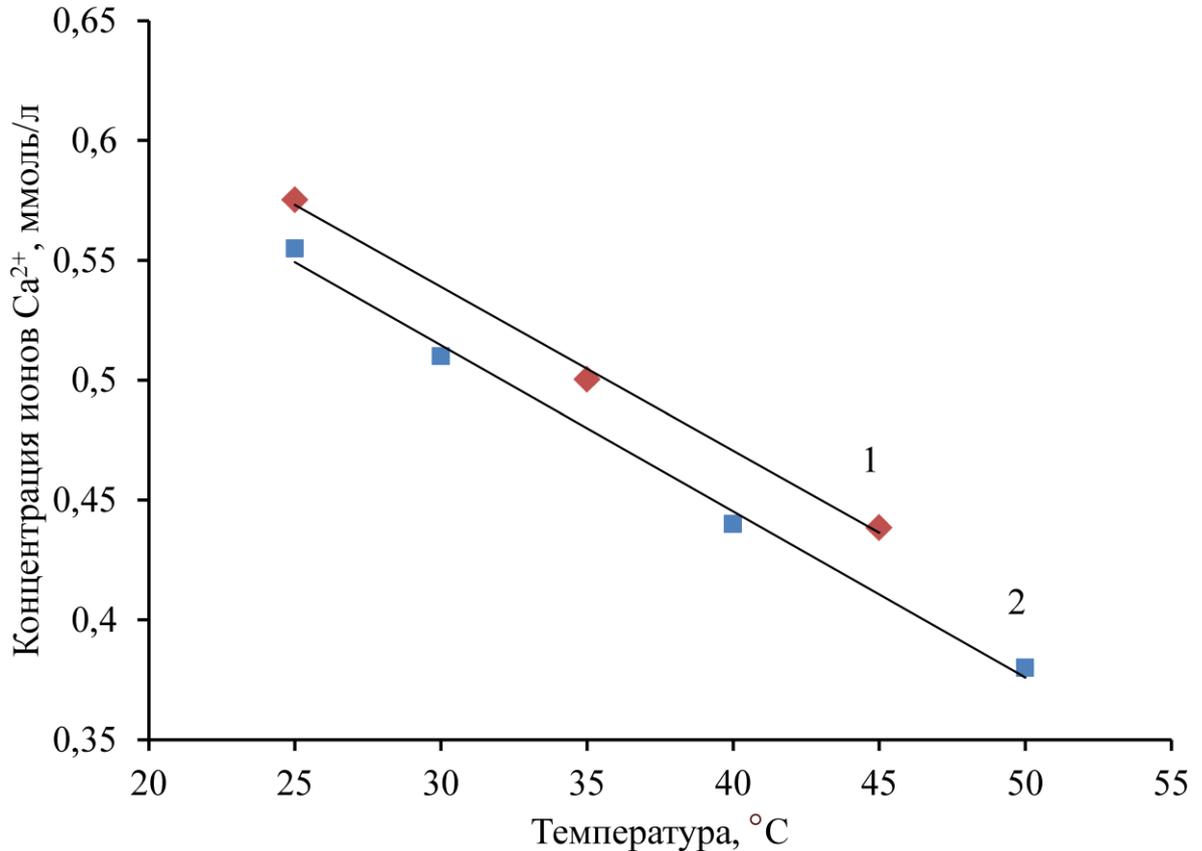


Рисунок 11. Сравнение экспериментальных (1) и литературных (2) данных о растворимости CaCO₃.

Отклонение абсолютных значений экспериментально определенной равновесной концентрации CaCO₃ от литературных данных [1, 2] в выбранном диапазоне температур составило 0,026 ммоль/л [135], что, на наш взгляд, объясняется существованием метастабильных полиморфных модификаций соли и согласуется с мнением авторов [136].

Кинетику образования и кристаллизации карбоната кальция в водном растворе исследовали методом отбора проб. Объем аликвоты (1,0 мл) практически не влиял на протекание процесса. Во избежание ошибки

определения, каждую аликвоту предварительно центрифугировали, фугат подвергали количественному анализу на содержание ионов кальция комплексонометрическим методом по стандартной методике [119].

По результатам трех параллельных экспериментов для каждого значения степени пересыщения рассчитаны средние значения концентраций ионов кальция в жидкой фазе в фиксированные моменты времени. Пример статистической обработки результатов кинетического эксперимента представлен в таблицах 8 – 10.

Таблица 8. Статистическая обработка результатов кинетического эксперимента при $X = 3$, $t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,1$ моль/л. $P = 0,95$.

Время, мин	Концентрация ионов Ca^{2+} , ммоль/л			Среднее значение	Стандартное отклонение	Доверительный интервал
1,2	1,600	1,625	1,640	1,624	0,016	0,039
1,5	1,602	1,619	1,634	1,618	0,016	0,039
3	1,593	1,610	1,625	1,609	0,016	0,039
5	1,585	1,602	1,617	1,601	0,016	0,039
15	1,563	1,580	1,595	1,579	0,016	0,039
30	1,537	1,554	1,569	1,553	0,016	0,039
45	1,504	1,521	1,536	1,520	0,016	0,039
60	1,454	1,471	1,486	1,470	0,016	0,039
75	1,397	1,414	1,429	1,413	0,016	0,039
90	1,335	1,356	1,372	1,354	0,018	0,046
105	1,286	1,303	1,318	1,302	0,016	0,039
120	1,212	1,229	1,244	1,228	0,016	0,039
140	1,113	1,130	1,145	1,129	0,016	0,039
160	1,025	1,042	1,057	1,041	0,016	0,039
180	0,951	0,968	0,983	0,967	0,016	0,039

210	0,851	0,868	0,883	0,867	0,016	0,039
240	0,772	0,789	0,804	0,788	0,016	0,039
270	0,705	0,722	0,737	0,721	0,016	0,039
300	0,652	0,653	0,664	0,656	0,006	0,016
330	0,616	0,623	0,628	0,622	0,006	0,014
360	0,596	0,597	0,598	0,597	0,001	0,002
390	0,572	0,574	0,579	0,575	0,003	0,009
420	0,572	0,574	0,579	0,575	0,003	0,009
450	0,572	0,574	0,579	0,575	0,003	0,009
1440	0,572	0,574	0,579	0,575	0,003	0,009

Таблица 9. Статистическая обработка результатов кинетического эксперимента при $X = 4$, $t = 35^\circ\text{C}$, $I = 0,1$ моль/л. $P = 0,95$.

Время, мин	Концентрация ионов Ca^{2+} , ммоль/л			Среднее значение	Стандартное отклонение	Доверительный интервал
1,2	2,130	2,125	2,110	2,196	0,010	0,025
1,5	2,103	2,097	2,083	2,194	0,010	0,025
3	2,072	2,068	2,052	2,179	0,010	0,026
5	2,046	2,051	2,026	2,153	0,013	0,032
15	1,910	1,942	1,890	1,994	0,026	0,065
30	1,636	1,678	1,616	1,643	0,031	0,078
45	1,385	1,383	1,365	1,377	0,011	0,027
60	1,191	1,163	1,171	1,175	0,014	0,035
75	1,014	1,005	0,994	1,004	0,010	0,024
90	0,893	0,885	0,873	0,883	0,010	0,025
105	0,795	0,790	0,775	0,786	0,010	0,026
120	0,715	0,714	0,707	0,7122	0,004	0,011
140	0,634	0,633	0,614	0,627	0,011	0,028

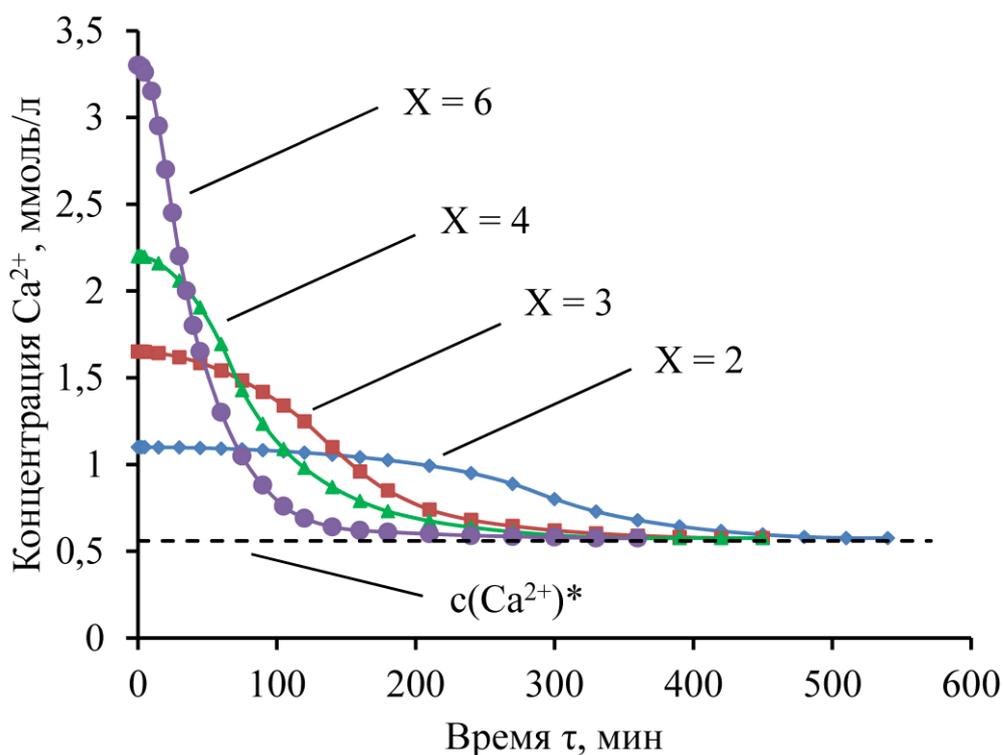
160	0,571	0,569	0,551	0,563	0,011	0,027
180	0,548	0,527	0,528	0,534	0,011	0,029
210	0,526	0,507	0,515	0,516	0,009	0,023
240	0,510	0,501	0,508	0,506	0,004	0,011
270	0,503	0,501	0,504	0,502	0,001	0,003
300	0,503	0,501	0,504	0,502	0,001	0,003
330	0,502	0,501	0,504	0,502	0,001	0,003
360	0,502	0,501	0,504	0,502	0,001	0,003
1440	0,502	0,501	0,504	0,502	0,001	0,003

Таблица 10. Статистическая обработка результатов кинетического эксперимента при $X = 4$, $t = 45^\circ\text{C}$, $I = 0,1$ моль/л. $P = 0,95$.

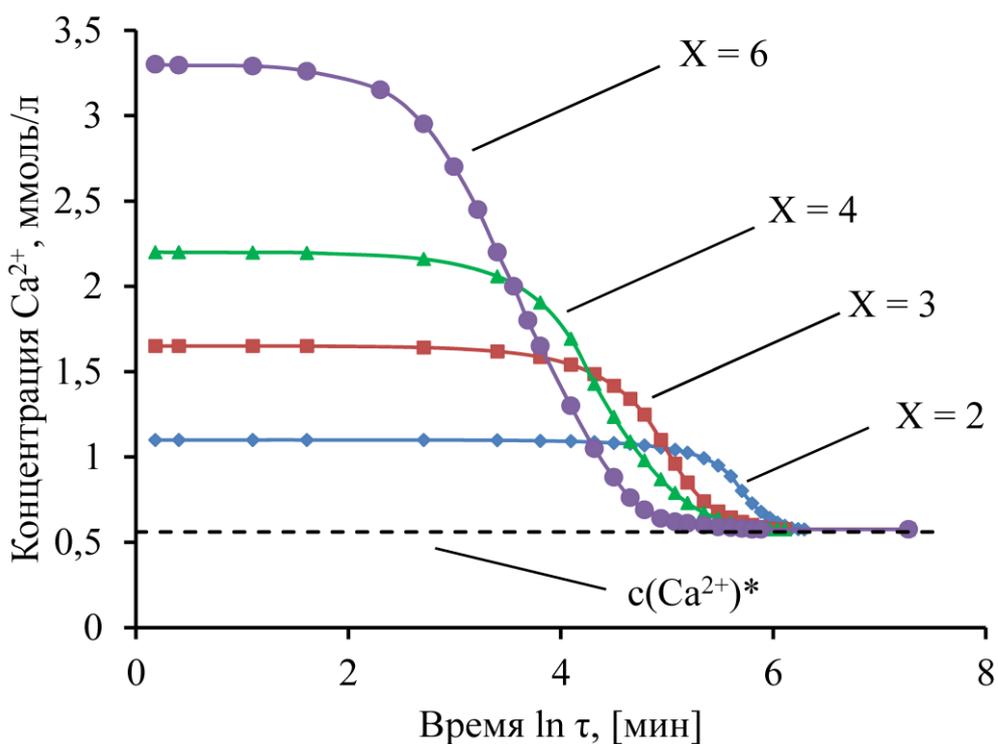
Время, мин	Концентрация ионов			Среднее значение	Стандартное отклонение	Доверительный интервал
	Ca^{2+} , ммоль/л					
1,2	2,100	2,120	2,080	2,195	0,020	0,049
1,5	2,060	2,080	2,040	2,185	0,020	0,049
3	2,030	2,060	2,010	2,158	0,025	0,062
5	1,980	2,000	1,960	2,09	0,020	0,049
15	1,677	1,745	1,657	1,703	0,045	0,113
30	1,157	1,201	1,137	1,165	0,032	0,081
45	0,875	0,914	0,855	0,881	0,030	0,074
60	0,725	0,738	0,705	0,723	0,016	0,041
75	0,601	0,619	0,581	0,600	0,018	0,046
90	0,518	0,533	0,498	0,516	0,017	0,043
105	0,465	0,468	0,458	0,464	0,004	0,011
120	0,452	0,453	0,451	0,452	0,002	0,006
140	0,443	0,444	0,443	0,443	0,002	0,006
160	0,440	0,439	0,438	0,439	0,002	0,006

180	0,438	0,435	0,433	0,438	0,002	0,006
210	0,438	0,435	0,433	0,438	0,002	0,006
240	0,438	0,435	0,433	0,438	0,002	0,006
270	0,438	0,435	0,433	0,438	0,002	0,006
1440	0,438	0,435	0,433	0,438	0,002	0,006

Графические зависимости кинетического эксперимента вида $c(\text{Ca}^{2+}) = f(\tau)$ представлены на рисунке 12. На них можно выделить три периода протекания процесса (рисунок 12 б): период индукции – образование зародышей кристаллов карбоната кальция (концентрация ионов Ca^{2+} в растворе изменяется незначительно); период массовой кристаллизации карбоната кальция (резкое падение текущей концентрации ионов Ca^{2+} в растворе); выход на равновесие – время достижения равновесной концентрации ($c^*_{\text{эксп}}(\text{CaCO}_3) = 5,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25°C), составляющее 330–510 минут в зависимости от степени пересыщения (таблица 12) [134]. Подтверждением достоверности экспериментально полученной величины $c^*(\text{CaCO}_3)$ (рисунок 12 а, б) является равенство с точностью до третьего знака четырех значений равновесной концентрации, полученных из модельных растворов различной степени пересыщения.



а)



б)

Рисунок 12. Кинетика снятия пересыщения CaCO_3 в водных растворах различной степени пересыщения при $t = 25^\circ\text{C}$; * – равновесная концентрация CaCO_3 в обычных а) и полулогарифмических б) координатах соответственно.

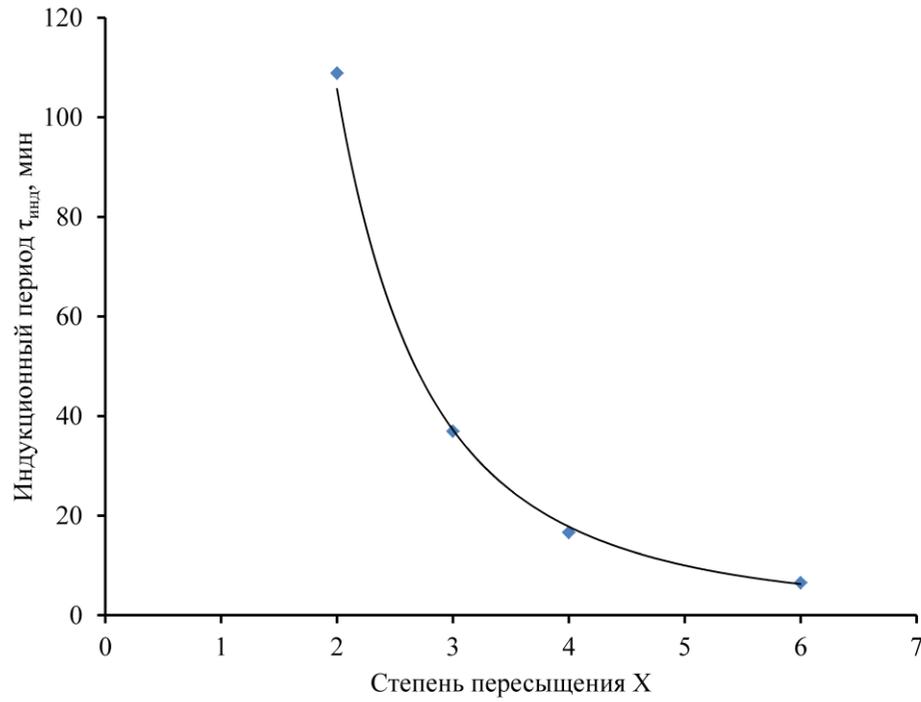
По полученным данным определены периоды индукции для соответствующих степеней пересыщения, с увеличением которых продолжительность периода индукции резко снижается от 180 до 20 минут.

Графические зависимости периодов индукции и кристаллизации на кинетических кривых $c(\text{CaCO}_3) = f(\tau)$, полученных при соответствующих степенях пересыщения исследуемых растворов, представлены на рисунке 13 а и б соответственно [137].

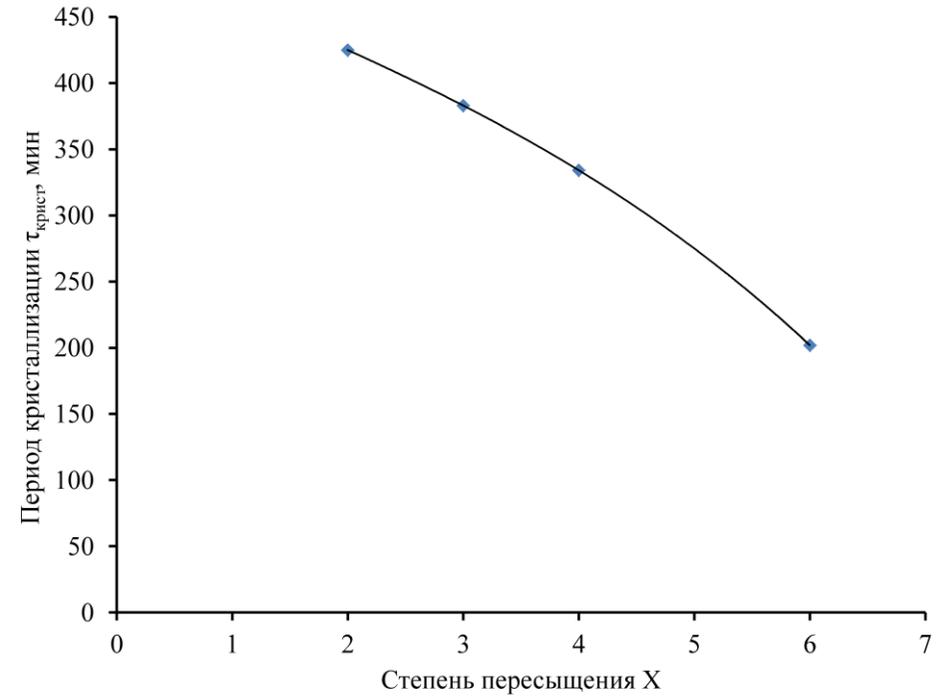
Математические модели, описывающие зависимость периода индукции и периода кристаллизации от степени пересыщения, представлены в таблице 11.

Таблица 11. Математическое описание процесса кристаллизации карбоната кальция.

Вид зависимости	Коэффициенты				Квадрат коэффициента корреляции r^2
	$\tau_{\text{инд}} = kX^n$	k		n	
	628,41		-2,5721		
$\tau_{\text{крист}} = aX^3 + bX^2 + cX + d$	a	b	c	d	0,999
	-0,5882	1,8916	-40,291	502,65	



а)



б)

Рисунок 13. Зависимости периодов индукции и кристаллизации растворов карбоната кальция от степени пересыщения

По полученным экспериментальным зависимостям определены значения периодов полупревращения процесса кристаллизации карбоната кальция и время выхода на равновесие (таблица 12), которые также экспоненциально убывают с ростом степени пересыщения.

Таблица 12. Влияние степени пересыщения раствора CaCO_3 на время выхода на равновесие и период полупревращения процесса кристаллизации при $t = 25^\circ\text{C}$.

Начальная концентрация CaCO_3 , ммоль/л (степень пересыщения X)	Параметр	
	Период полупревращения ($\tau_{1/2}$), мин	Время выхода на равновесие, мин
1,10 (2)	268,0	510
1,65 (3)	143,2	390
2,20 (4)	93,1	360
3,30 (6)	49,3	330

Порядок процесса кристаллизации CaCO_3 определяли интегральным методом – путем построения кинетических зависимостей в соответствующих координатах. С помощью касательных выбирался период времени $\tau_{\text{крист}}$, на котором происходило интенсивное уменьшение концентрации ионов кальция в жидкой фазе и рассчитывались величины $\ln c$, $1/c$, $1/c^2$ для первого, второго и третьего порядка соответственно.

Экспериментально установлено, что величина $1/c$ как функция от времени описывается линейной зависимостью (рисунок 14) для промежутка от 60 до 240 минут при $X = 4$, что указывает на второй порядок реакции. Полученные значения согласуются с кинетическими исследованиями авторов [53, 138].

По тангенсу угла наклона прямой рассчитана константа скорости процесса: $k = 4,60 \cdot 10^{-3} \text{ (ммоль/л)}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а по ней – период полупревращения в соответствии с формулой: $\tau_{1/2} = 1/(k c_0)$. Аналогичным образом были определены константы скоростей для систем двух-, трех-, и шестикратного пересыщения соответственно, и далее с использованием полученных значений k рассчитаны периоды полупревращения (таблица 13) [139].

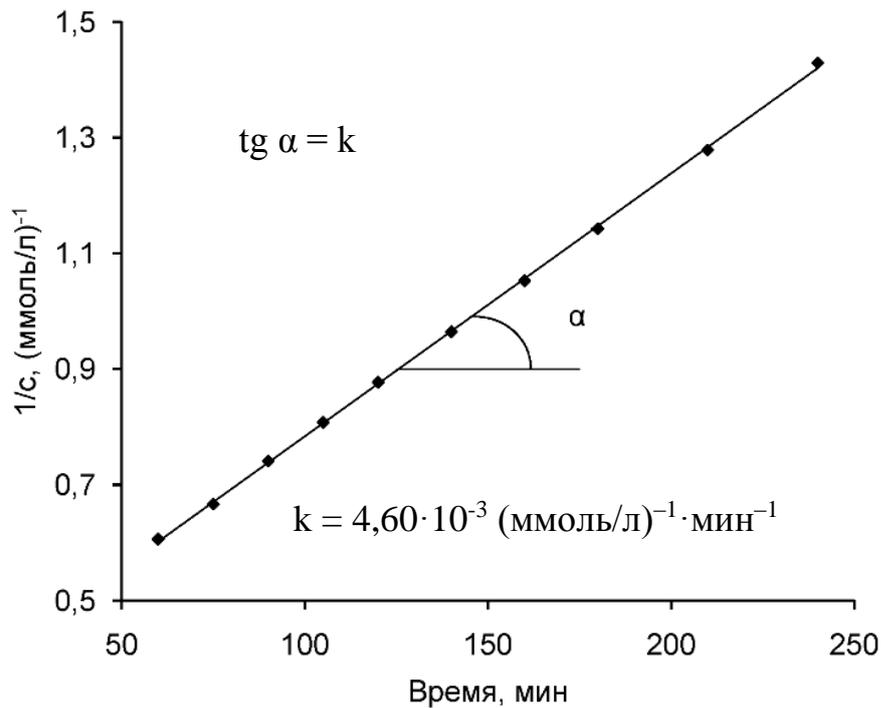


Рисунок 14. Описание экспериментальных данных кинетическим уравнением второго порядка.

Таблица 13. Влияние степени пересыщения CaCO_3 на продолжительность периода полупревращения при $t = 25^\circ\text{C}$. $P = 0,95$

X	$k \cdot 10^3, \text{ (ммоль/л)}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$\tau_{1/2}(\text{ж. ф}), \text{ мин}$
2	$2,9 \pm 0,3$	$268,0 \pm 10,8$
3	$3,9 \pm 0,2$	$143,2 \pm 8,8$
4	$4,6 \pm 0,5$	$93,1 \pm 5,7$
6	$6,8 \pm 0,1$	$49,3 \pm 4,7$

Сопоставление значений периодов полупревращения, полученных из графических зависимостей (таблица 12), и расчетных значений (таблица 13) свидетельствует о хорошей сходимости результатов экспериментов.

По экспериментальным данным для трех температур 25, 35 и 45°C (рисунок 15) определены константы скоростей и кажущаяся энергия активации E_a равная 53,12 кДж/моль (таблица 14 и рисунок 16).

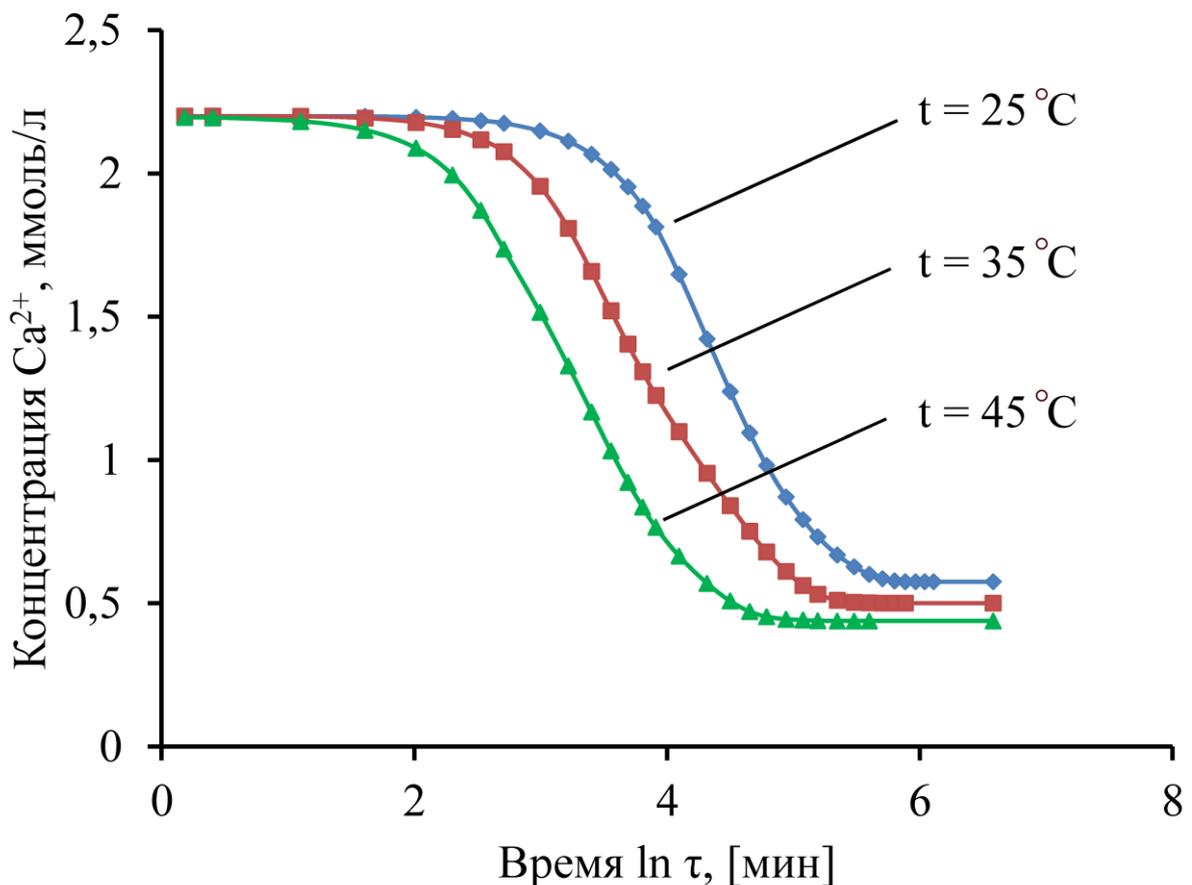


Рисунок 15. Влияние температуры на кинетику снятия пересыщения CaCO_3 в растворе ($X = 4$).

Относительная длительность процесса кристаллизации карбоната кальция, зависимость скорости от исходной концентрации, позволяют предположить внешнедиффузионную область протекания реакции, что согласуется с рядом работ [42, 140].

Совокупность полученных данных показывает, что увеличение температуры проведения процесса при прочих равных условиях приводит к уменьшению равновесной концентрации ионов кальция в растворе и сокращению времени ее достижения.

Таблица 14. Зависимость констант скоростей процесса кристаллизации CaCO_3 от температуры

Начальная концентрация CaCO_3 , ммоль/л (степень пересыщения X)	Температура T, К	$1/T \cdot 10^3$, K^{-1}	Константа скорости $k \cdot 10^2$, $(\text{ммоль/л})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$\ln k$
2,20 (4)	298	3,356	0,460	-5,390
	308	3,247	0,918	-4,691
	318	3,145	1,756	-4,042

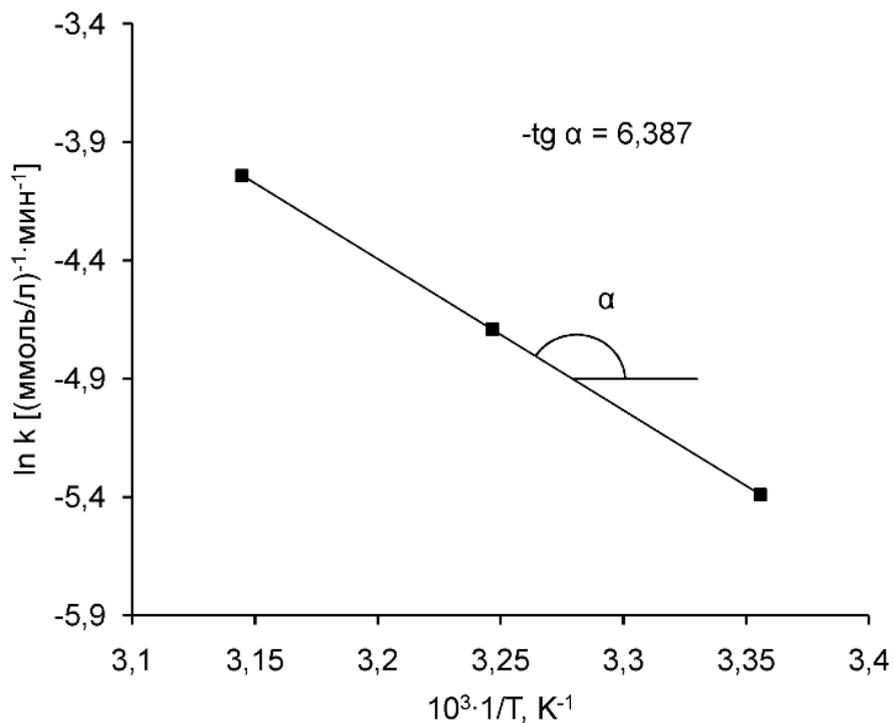


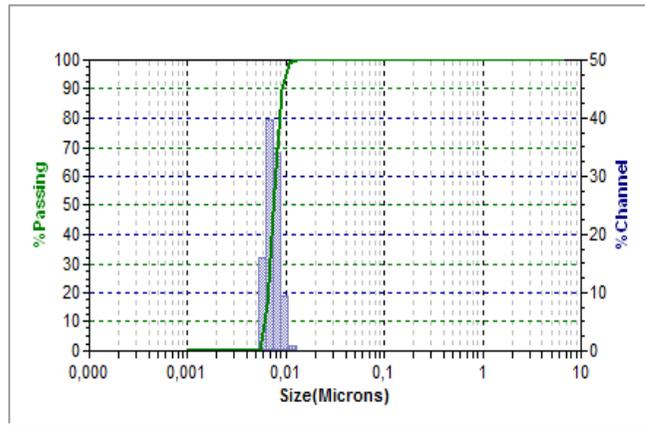
Рисунок 16. Графическое определение энергии активации.

3.4. Изучение кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах по твердой фазе

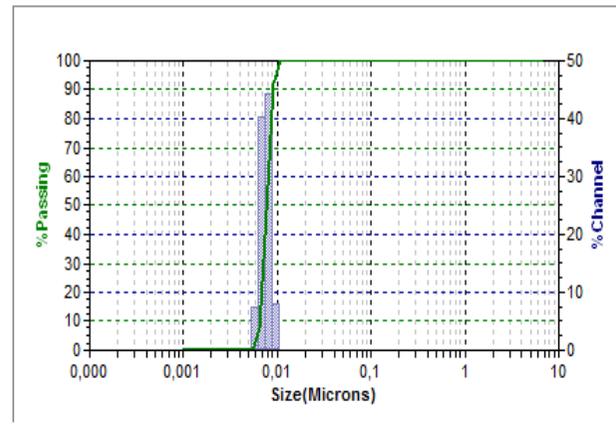
Для выяснения механизма образования и кристаллизации карбоната кальция параллельно анализу водного раствора на содержание ионов кальция наблюдали процессы зарождения и роста кристаллов карбоната кальция с помощью методов динамического светорассеяния и оптической микроскопии. Для этого в тех же условиях была проведена серия кинетических экспериментов. Опыты проводились в цилиндрической кювете объемом 100 мл. С целью минимизации поглощения углекислого газа из воздуха реактор изолирован. Между крышкой и поверхностью раствора поддерживалось минимальное расстояние в 5 мм.

С помощью лазерного анализатора частиц Nanotrac ULTRA определяли индукционный период как время появления первых регистрируемых прибором частиц с момента сливания исходных растворов. В пределах рабочего диапазона измерений (0,8 нм ÷ 6,5 мкм) каждые 30 секунд получали текущую гистограмму распределения частиц по размерам (рисунок 17). В результате обработки полученных гистограмм в программной среде Microtrac FLEX получали значение размера частиц, соответствующее максимальному их содержанию в системе в данный момент времени.

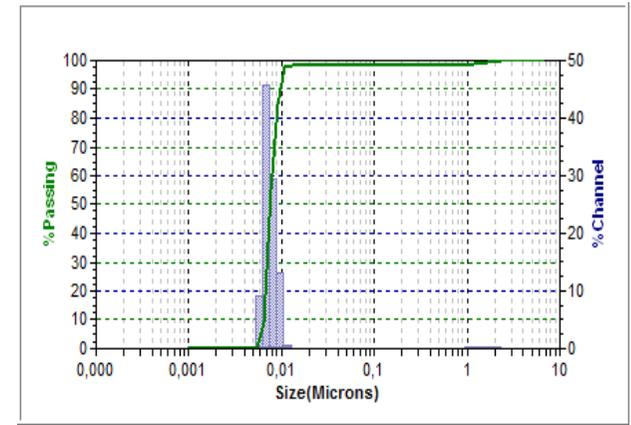
Для построения зависимости $d_n(\text{CaCO}_3) = f(\tau)$ выбирались частицы с максимальным содержанием (50–90%) и рассчитывался их средний размер при допущении, что они имеют сферическую форму.



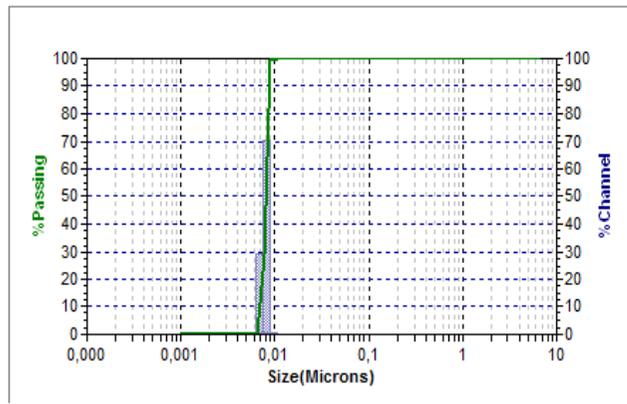
a)



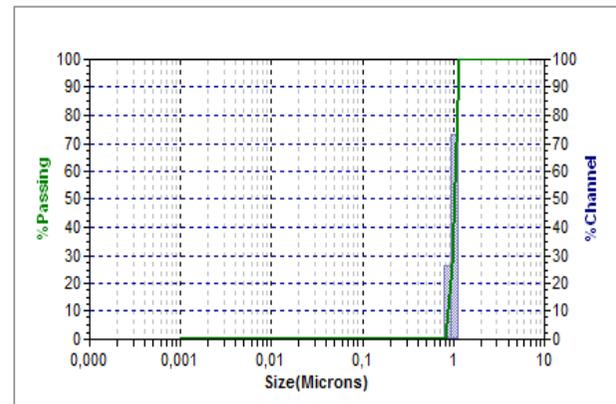
б)



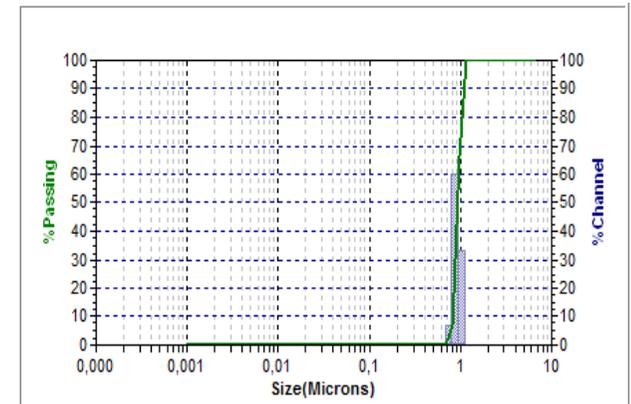
B)



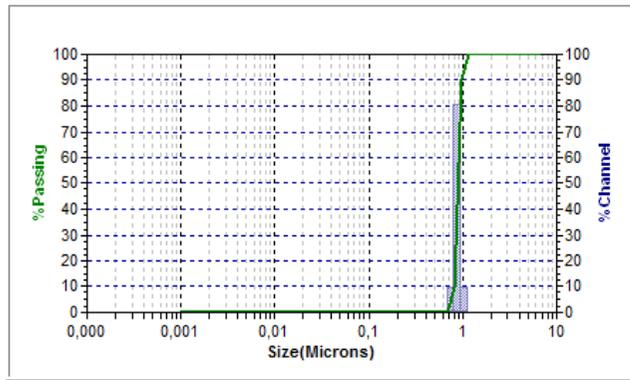
Г)



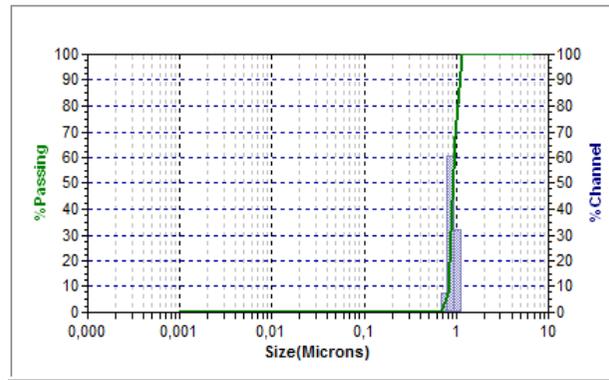
Д)



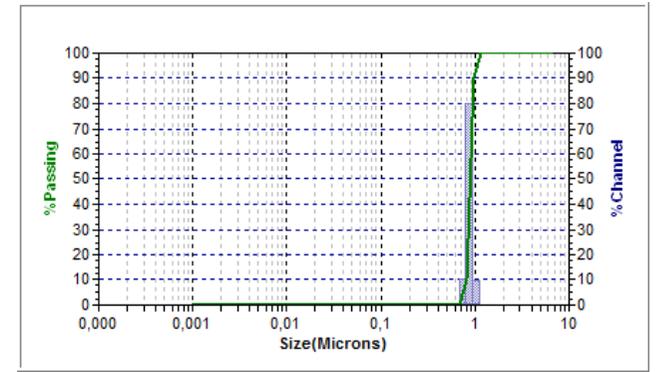
e)



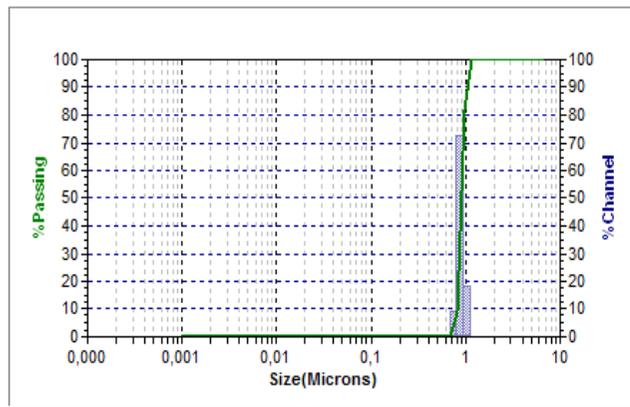
Ж)



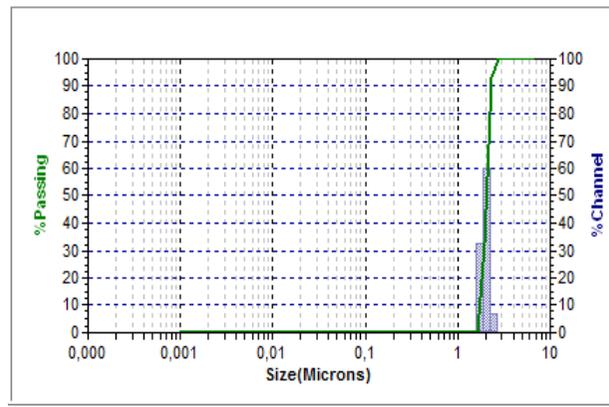
з)



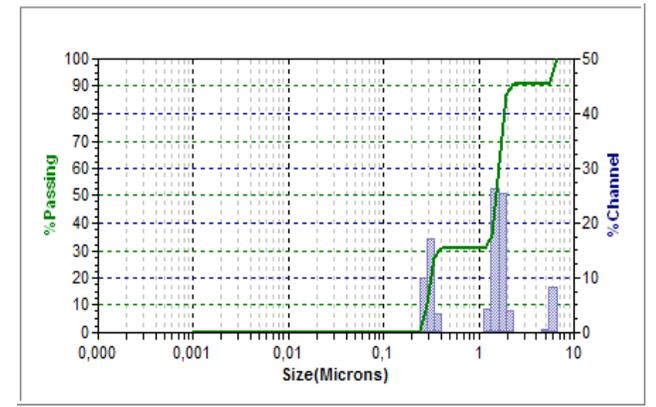
и)



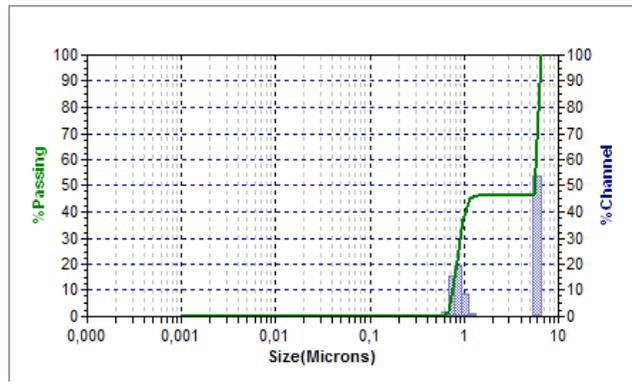
к)



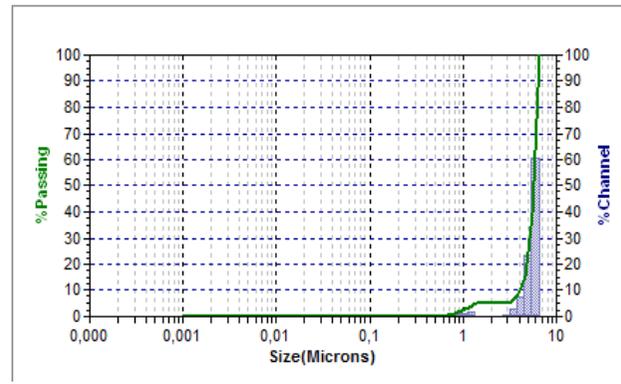
л)



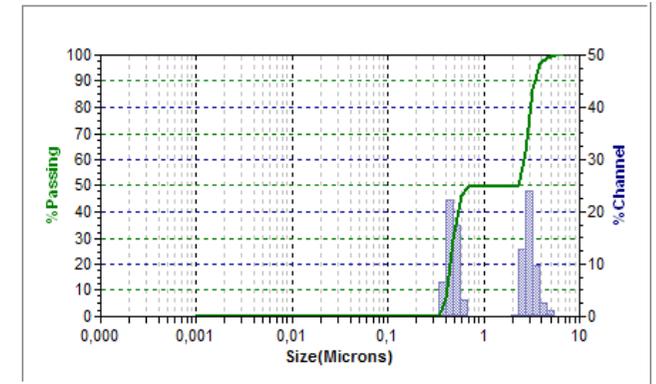
м)



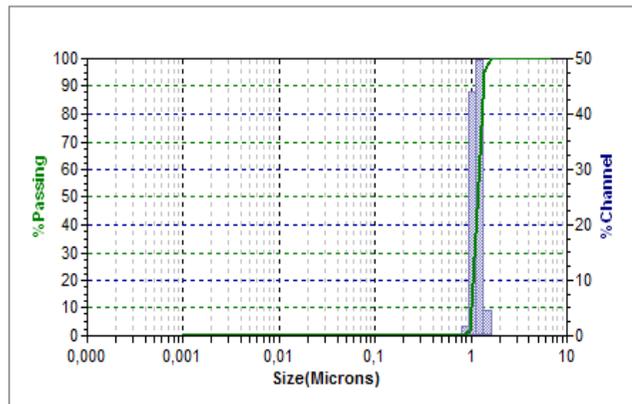
h)



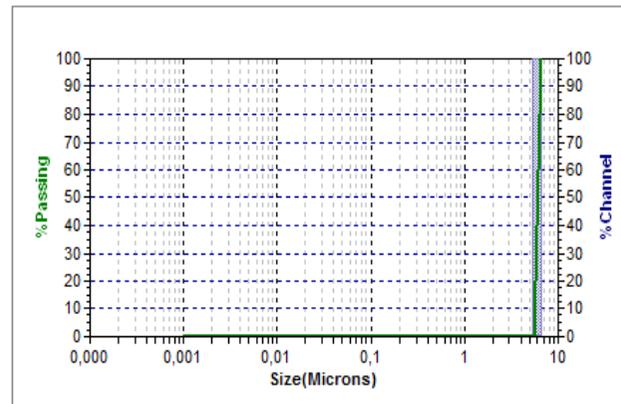
o)



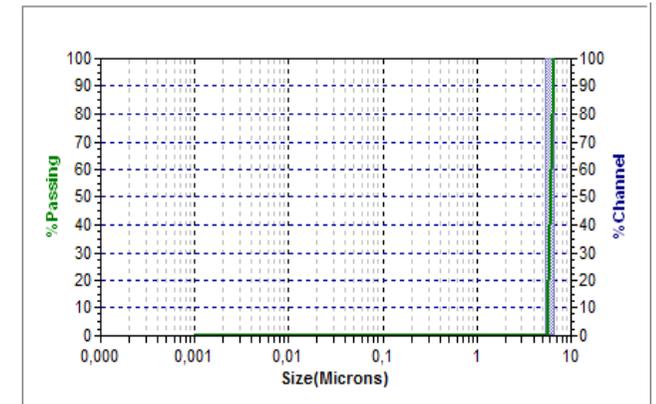
п)



р)



с)



т)

Рисунок 17. Гистограммы текущего распределения частиц карбоната кальция по размерам: а). $\tau = 2$ мин – т). $\tau = 36$ мин (шаг измерений 2 мин)

Для получения зависимости $d_{\text{частиц}}(\text{CaCO}_3) = f(\tau)$ по данным анализа выбирался размер частиц с наибольшим содержанием. Эти значения приведены в таблице 15.

Таблица 15. Выборка из результатов определения диаметра частиц методом динамического рассеяния оптического излучения.

№ п/п	Диаметр частиц CaCO ₃ , мкм	Время τ , мин	ln τ [мин]
1	0,00	0	–
2	0,008	2	0,6931
3	0,009	4	1,3862
4	0,010	6	1,7917
5	0,452	8	2,0794
6	0,772	10	2,3025
7	0,980	12	2,4849
8	1,000	14	2,6390
9	1,150	16	2,7725
10	1,250	18	2,8903
11	1,400	20	2,9957
12	1,880	22	3,0910
13	2,050	24	3,1780
14	2,680	26	3,2580
15	3,950	28	3,3322
16	4,620	30	3,4011
17	6,540	32	3,4657

По времени появления первых детектируемых частиц ($\tau = 0 - 60$ мин) определялся период индукции (рисунок 17).

На 30–й секунде от момента смешения, в модельных растворах были обнаружены первые частицы–зародыши с минимальным детектируемым

лазерным анализатором диаметром от 0,8 до 1,00 нм. Этот размер соответствует примерно 30 ионам кальция и карбонат-ионам, объединенным в среднем в один зародыш, что согласуется с исследованиями авторов [42]. На более ранней стадии образования концентрация зародышей слишком мала для их обнаружения с достаточной статистической значимостью, что на наш взгляд объясняется их малым размером. С течением времени (≥ 40 с) было отмечено увеличение среднего размера зародышей за счет уменьшения доли частиц с диаметром 0,8 нм и увеличения доли частиц размером 1,00 нм. При достижении частицами размера 6,5 нм ими утрачивается седиментационная устойчивость. С 8 по 10 мин наблюдали резкое увеличение размера зародышей до 0,8–1,05 мкм, который к 22 мин достигал 1,1–2,2 мкм, что можно объяснить агрегацией зародышей, при этом наряду с зародышами указанного размера регистрируются наноразмерные частицы. Начиная с 24 мин, параллельно с имеющимся типом частиц, появляется новый вид ионных ассоциатов с диаметром от 4,6 до 5,10 мкм. Далее происходило изменение количественного соотношения существующих видов и укрупнение ассоциатов за счет снижения доли частиц меньшего размера и сокращение разрыва между ними. Вследствие этого к 32 мин было зарегистрировано более 90% ионных ассоциатов с максимально детектируемым размером 6,5 мкм.

Параллельно осуществлялось визуальное наблюдение за той же системой в оптический микроскоп при увеличении $\times 40$ с периодической фотофиксацией объекта (рисунок 18 и 19). Диапазон измерений составлял 1,0 мкм – 0,1 мм. По полученным фотоснимкам определялось количество и размер видимых частиц карбоната кальция с учетом масштаба, а затем вычислялся их средний размер. Интервал времени между фотосъемкой в процессе наблюдения выбирался опытным путем.

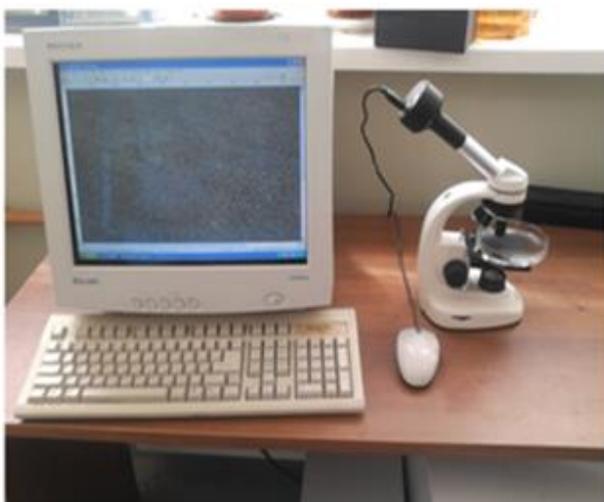


Рисунок 18. Оптический микроскоп Levenhuk с цифровой камерой С 130.

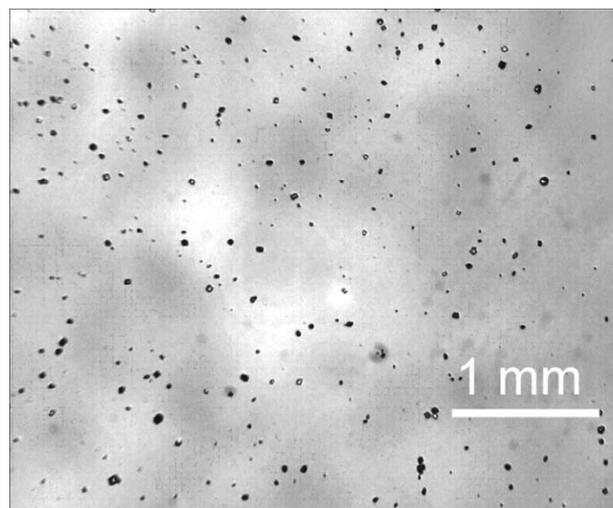


Рисунок 19. Фотография частиц карбоната кальция, сделанная с помощью оптического микроскопа Levenhuk с цифровой камерой С 130.

Снимки обрабатывали в программной среде APFill Ink Coverage Meter. На каждом из полученных фотоснимков капли, помещенной на часовое стекло, выбиралась область, в пределах которой производился подсчет количества видимых частиц карбоната кальция и измерялся их размер. С течением времени количество снимков и интервал времени между ними выбирались опытным путем, а отмеченная область не менялась [133, 141].

По экспериментальным данным, полученным двумя методами, строилась кинетическая зависимость $d_{ч\text{ ср.}}(\text{CaCO}_3) = f(\tau)$ (рисунок 20), на которой обозначена область (1,0–6,5 мкм, область 2), в пределах которой размер частиц определялся и тем, и другим методами. Совпадение кривых в указанной области говорит о том, что оба метода дают на границах диапазонов сопоставимые результаты и, следовательно, методы пригодны для комбинирования.

Кинетические кривые, полученные для растворов 2, 4 и 6–кратного пересыщения имеют аналогичный характер.

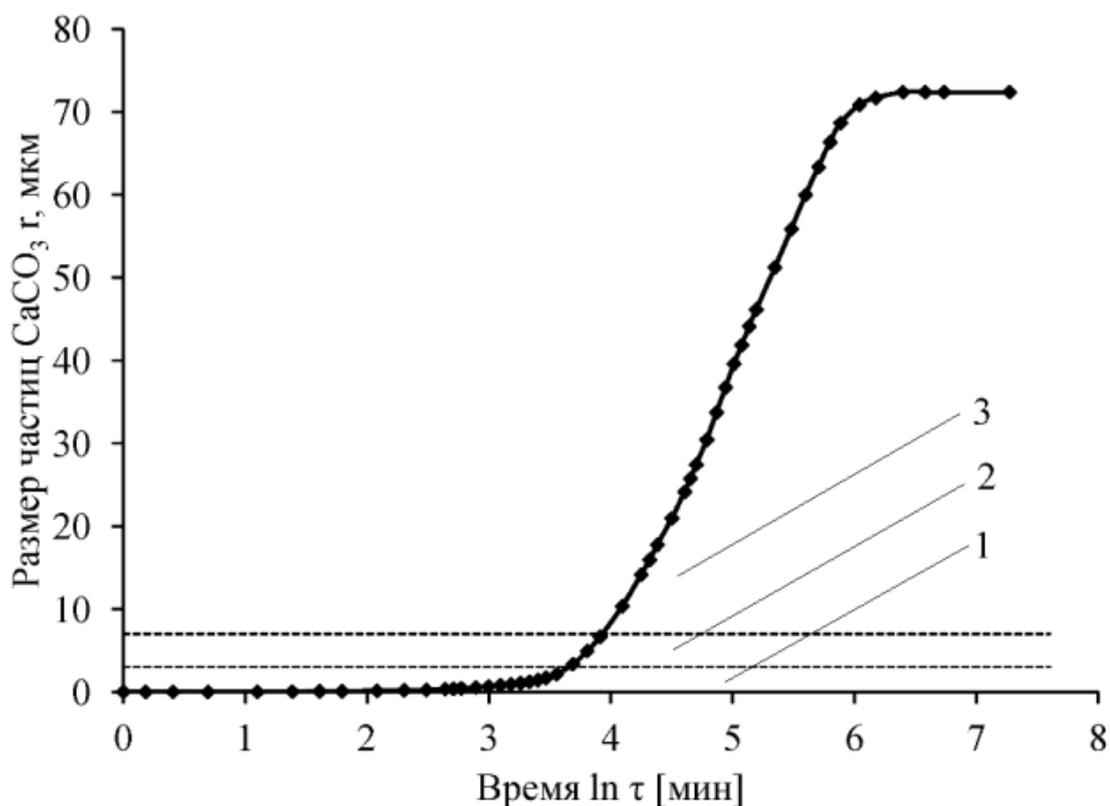


Рисунок 20. Кинетическая зависимость среднего размера частиц карбоната кальция при спонтанном снятии пересыщения в растворе ($X = 3$): 1–2 область измерений размеров частиц методом динамического светорассеяния, 2–3 – оптическим микроскопом.

Для сопоставления результатов кинетических экспериментов, полученных по жидкой и твердой фазе, построены на одной диаграмме зависимости концентрации (рисунок 21, кривая 1) ионов кальция и размера частиц твердой фазы (рисунок 21, кривая 2) от времени при температуре 25°C и $X = 3$ в относительных единицах.

Обе зависимости 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:

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

где c_0 , c_i и c^* – концентрация ионов кальция в водном растворе ($c^* = 0,5757$ ммоль/л) начальная, текущая и равновесная соответственно; а 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. Этот размер, равный 72,4 мкм, как будет показано ниже, был получен путем обработки фотоснимка, сделанного на сканирующем электронном микроскопе.

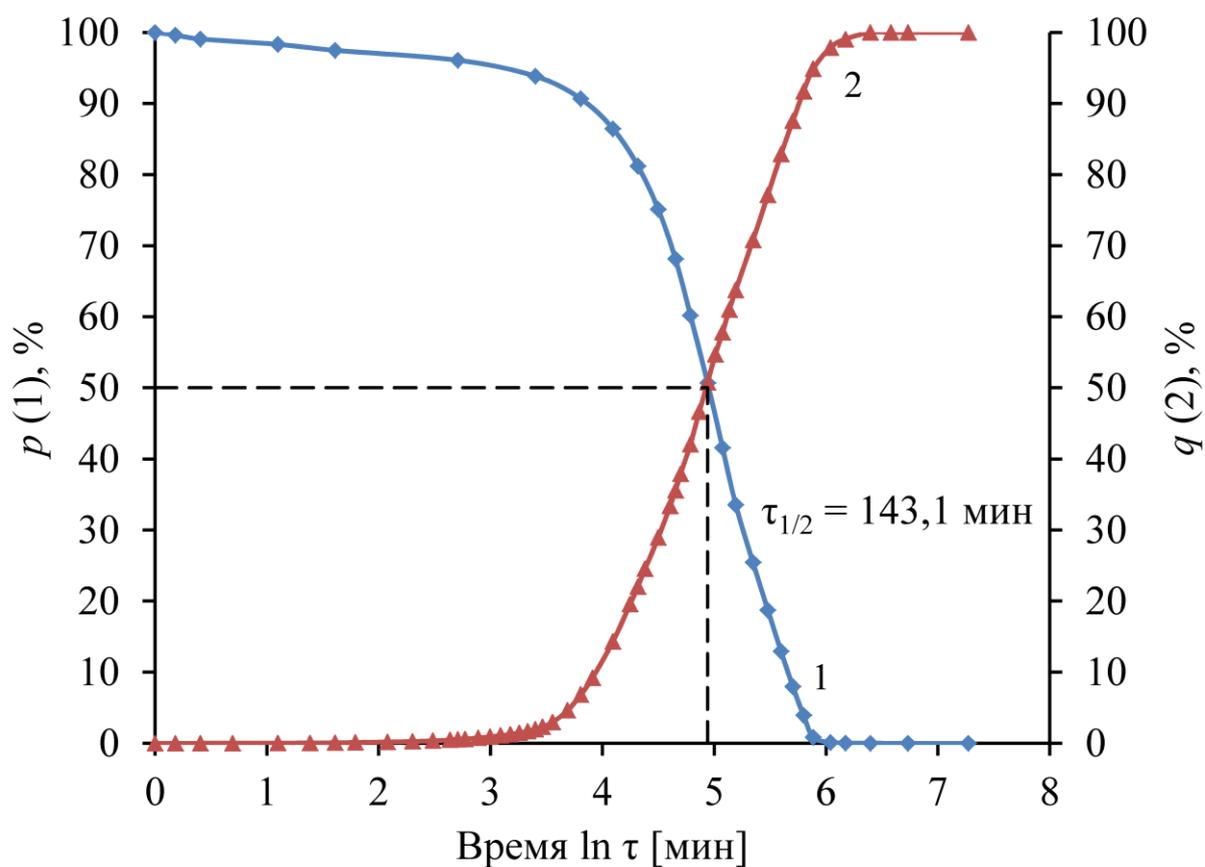


Рисунок 21. Кинетика образования и роста частиц CaCO_3 в процессе спонтанного снятия пересыщения ($X = 3$) при $t = 25^\circ\text{C}$

Обстоятельство пересечения двух кривых в точке полупревращения, соответствующей как 50% равновесного размера, так и 50% непрореагировавших ионов, подтверждает корректность определения индукционного периода как по жидкой, так и по твердой фазам. Аналогичная

картина наблюдается и для остальных рассмотренных нами степеней пересыщения (2, 4 и 6). Следует отметить хорошее согласование полученных значений равновесных концентраций и литературных данных [1, 2, 142].

Завершение процесса кристаллизации характеризуется прекращением роста частиц и достижением равновесной концентрации карбоната кальция. По достижении равновесия суспензия фильтровалась, твердая фаза сушилась при комнатной температуре до постоянной массы, с помощью электронного микроскопа получали микрофотографии, по которым определяли линейные размеры частиц осажденной фазы.

Следует отметить, что началом стадии осаждения является формирование наноразмерных частиц карбоната кальция, которые по мере уменьшения концентрации ионов кальция и карбонат-ионов в растворе растут до 5,5 – 8,5 мкм и за счет агломерации достигают размера 72,4 мкм [139]. Ниже на рисунке 23, полученном с помощью электронного микроскопа, представлены кристаллиты и агломераты осажденного карбоната кальция, размеры последних соответствуют указанному выше значению r^* , что свидетельствует о достоверности определения линейных размеров частиц осадка в процессе кристаллизации.

3.5. Определение кинетических параметров процесса кристаллизации

Увеличение степени пересыщения растворов по карбонату кальция приводило к сокращению периода полупревращения, рассчитанного по формуле $\tau_{1/2}(\text{ж. ф.}) = (kc_0(\text{CaCO}_3))^{-1}$ и, как следствие, времени достижения равновесной концентрации ионов кальция, которая остается постоянной, что указывает на корректность подбора ионной силы раствора (таблица 16) [135]. При этом следует отметить, что рассчитанное по вышеприведенной формуле

время полупревращения $\tau_{1/2}$ (ж. ф.) соответствует значению $\tau_{1/2}$ (эксперимент), определенному экспериментальным путем (рисунок 21).

Таблица 16. Кинетические параметры процесса кристаллизации CaCO_3 при 25°C [139]. $P = 0,95$.

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

На кинетических зависимостях, полученных в результате анализа жидкой фазы, выделяли периоды индукции ($\tau_{\text{инд}}$) и кристаллизации ($\tau_{\text{крист}}$), которые с увеличением степени пересыщения растворов сокращаются, что объясняется увеличением движущей силы процесса. 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 (рисунок 22).

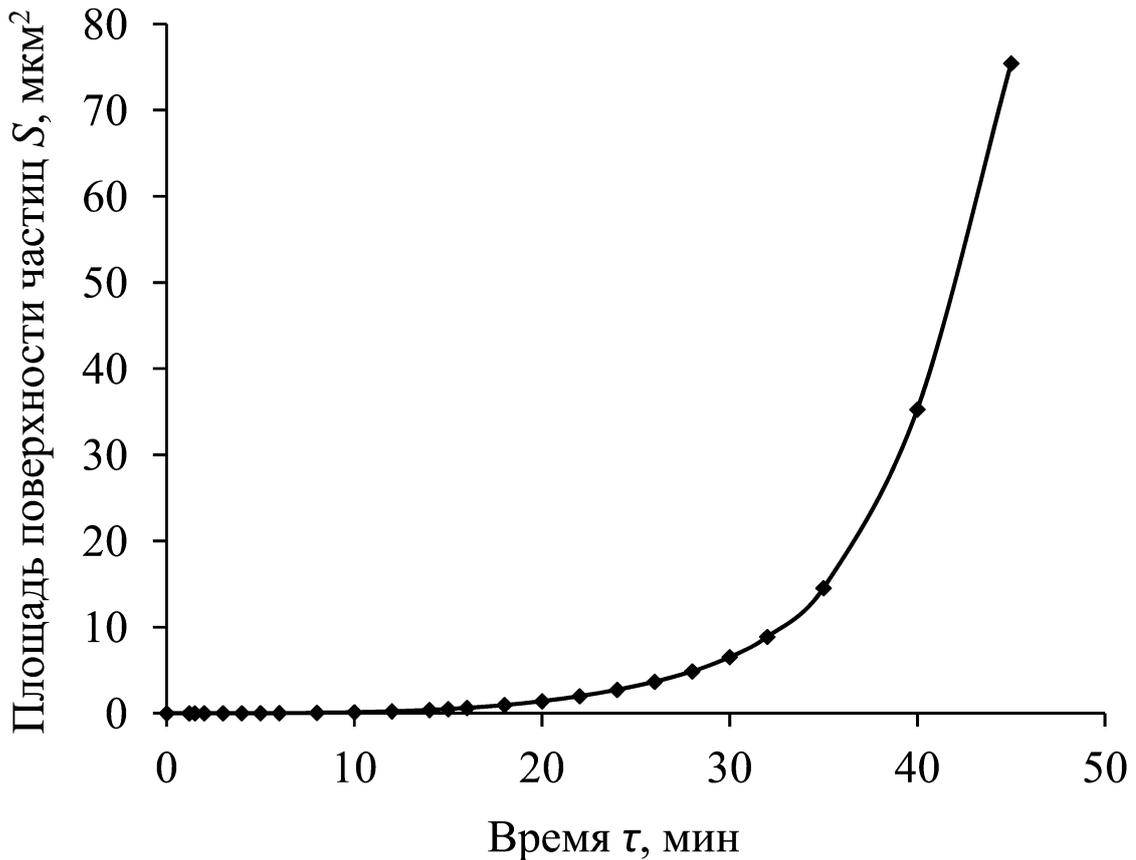


Рисунок 22. Зависимость площади поверхности частиц карбоната кальция от времени ($t = 25^\circ\text{C}$).

Расчет поверхности частиц для определения приведенной константы скорости ($k' = k/S$) осуществляли при допущении, что они имеют сферическую форму и не пористую структуру. Полученные в результате значения приведенных констант скорости практически не отличаются друг от друга (таблица 16). Это подтверждает, что принятые нами для расчета поверхности частиц допущения не приводят к существенным погрешностям. Среднее значение приведенной константы скорости для периода массовой кристаллизации составляет $k'_{\text{ср}} = 1,972 \cdot 10^{-3} \text{ (ммоль/л)}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Зависимости продолжительности индукционного периода и периода массовой кристаллизации от температуры в выбранном диапазоне пересыщений описываются экспоненциальными функциями: $\tau_{\text{инд}} = 86,272 \exp(-0,067t)$ ($r^2 = 0,998$), а $\tau_{\text{крист}} = 1016 \exp(-0,044t)$ ($r^2 = 0,992$).

Порядок реакции определяли известным интегральным методом на основе построения кинетических зависимостей для выделенных периодов ($\tau_{\text{инд}}$ и $\tau_{\text{крист}}$) в соответствующих координатах. Для рассмотренного диапазона пересыщений порядок реакции в течение процесса кристаллизации изменяется от первого в начальный период до второго в период массовой кристаллизации карбоната кальция.

По температурным зависимостям (25, 35 и 45°C) (рисунок 15) рассчитаны кажущиеся энергии активации для периода индукции $E_a = 54,12$ кДж/моль и кристаллизации: $E_a = 53,12$ кДж/моль [139].

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

Известно, что карбонат кальция имеет три полиморфные модификации: арагонит, ватерит и кальцит. Области формирования определенных модификаций обуславливаются в первую очередь значением водородного показателя пересыщенного раствора и соотношением ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} .

Исследование морфологии осажденных фаз проводили методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

При стехиометрическом соотношении ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} во всех рассмотренных нами выше случаях образовывался кальцит. На рисунке 23 приведена рентгенограмма образца карбоната кальция, осажденного при температуре 25°C из раствора с $X = 3$, подтверждающая, что образец состоит из одной фазы – кальцита [139].

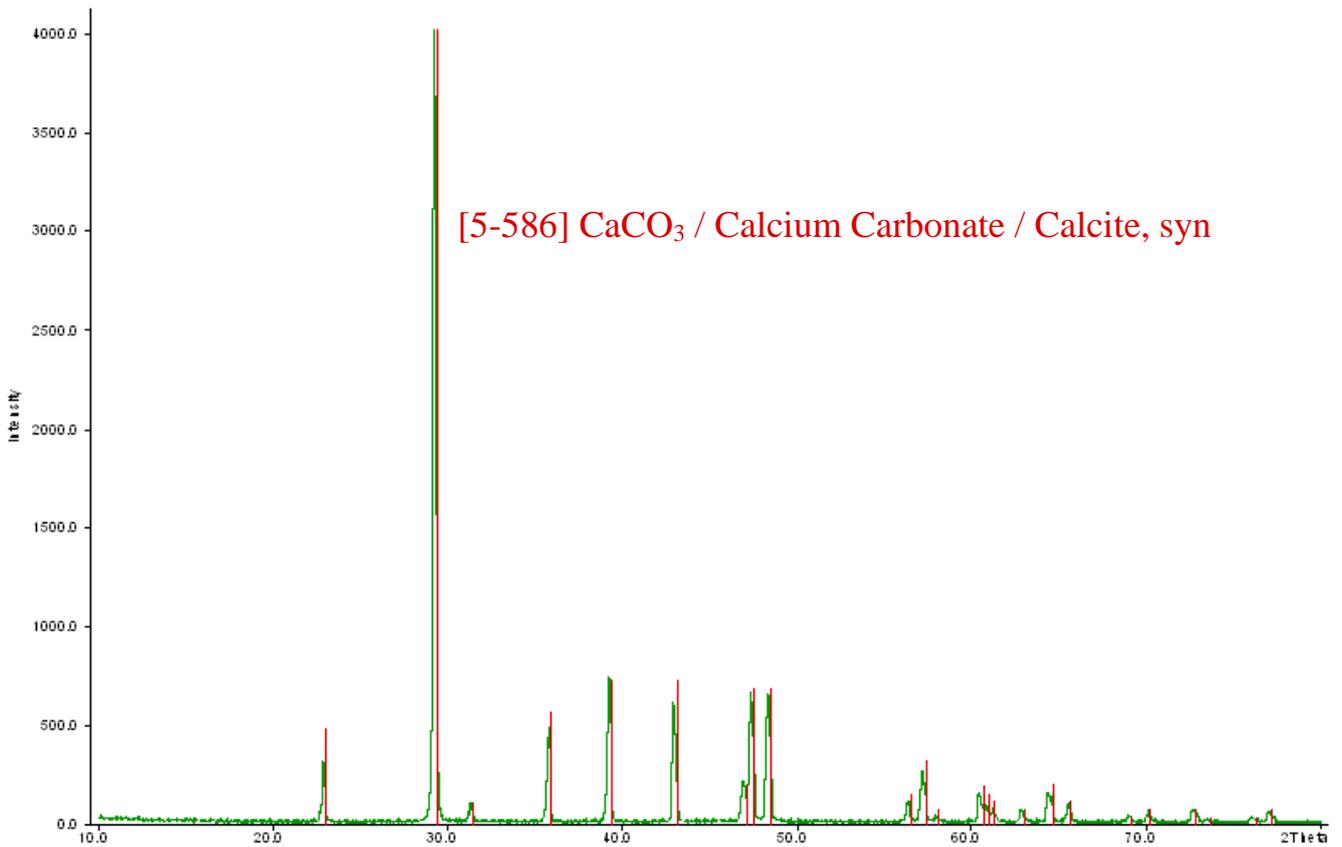


Рисунок 23. Рентгенограмма образца №1 CaCO₃.

На микрофотографии того же образца (рисунок 24) наблюдаются как отдельные кристаллы, так и их агломераты. Микрофотография, выполненная при большем увеличении (рисунок 25), показывает характерную для кальцита плотную поверхность кристалла с характерным ступенчатым ростом на гранях.

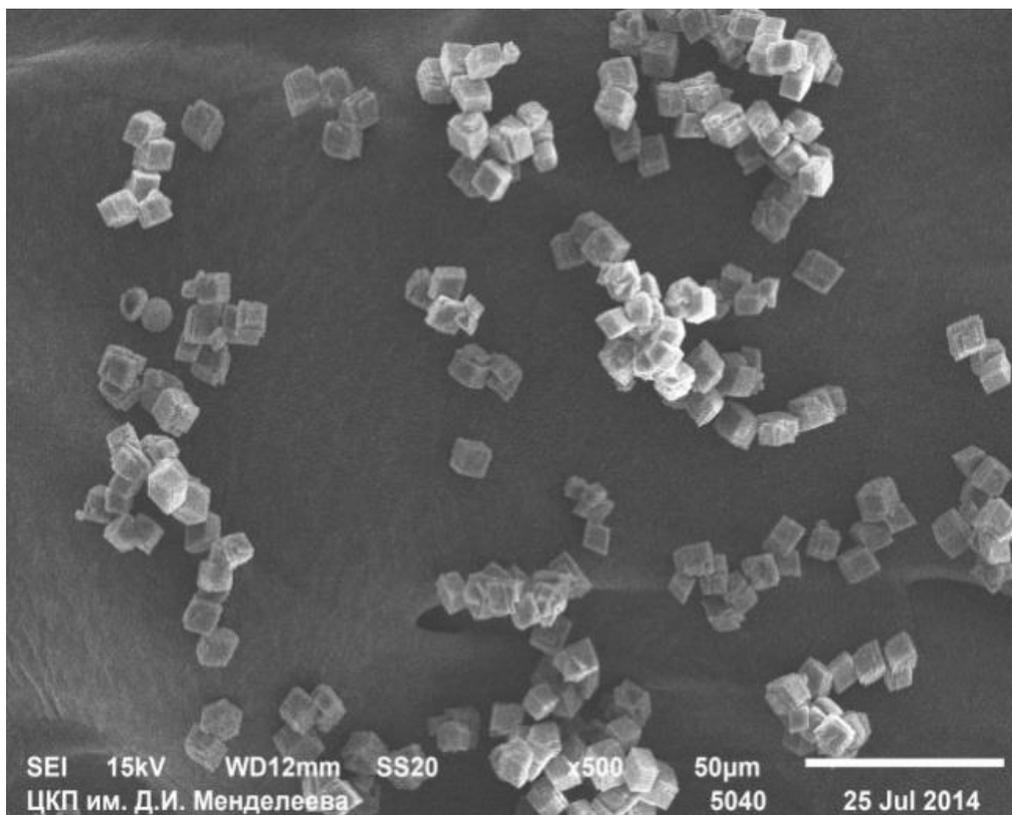


Рисунок 24. Микрофотография СЭМ образца №1 CaCO₃ (x500).

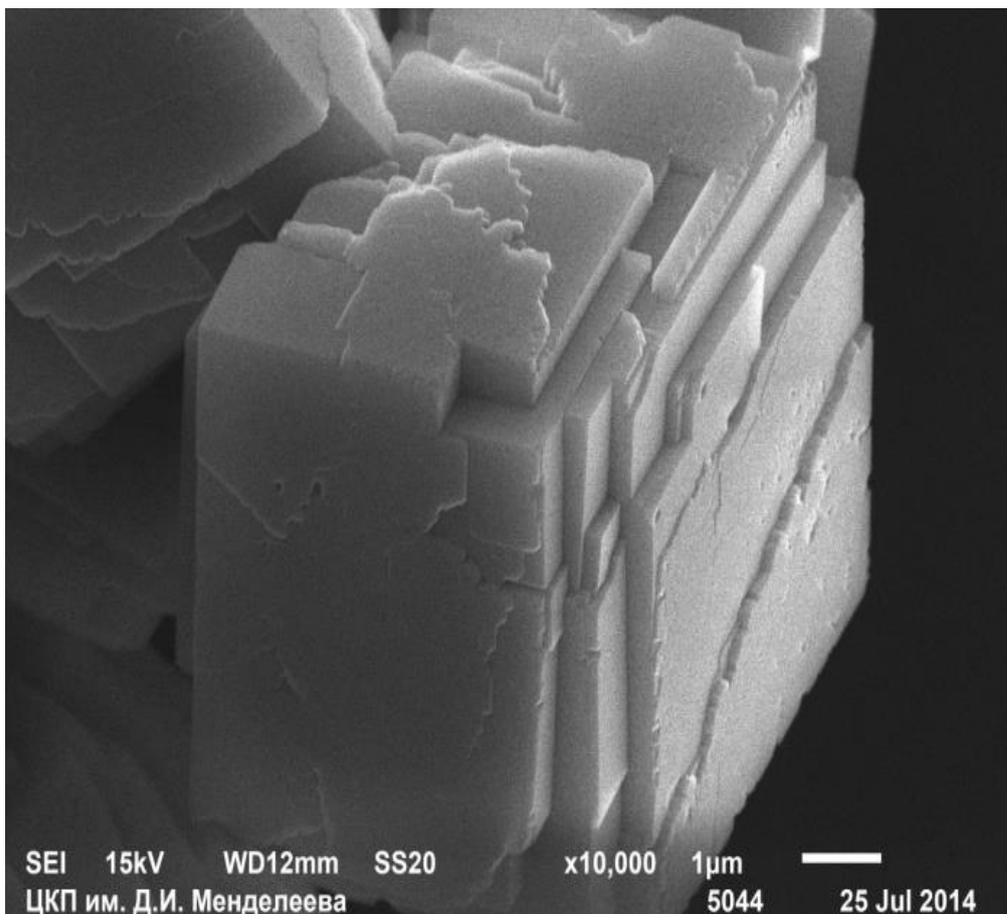


Рисунок 25. Микрофотография частицы кальцита (образец №1, x10000).

Изменение температуры (25–45°C) и степени пересыщения растворов (2–6) в рассматриваемом диапазоне не влияли на характеристики твердой фазы: морфологию и сингонию. Поэтому для оценки влияния условий осаждения карбоната кальция на его кристаллическую структуру нами был осуществлен гомогенный синтез карбоната кальция [136].

Были приготовлены три группы модельных растворов карбоната кальция 12-кратной степени пересыщения (X) по отношению к $c^*_{\text{лит}}(\text{CaCO}_3) = 5,60 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25°C.

Первую группу получали единовременным смешиванием растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 в стехиометрических количествах по уравнению (8).

Вторую группу получали в избытке карбонат-ионов, путем медленного приливания раствора CaCl_2 к раствору Na_2CO_3 в соответствии с уравнением реакции (8).

Третью группу получали единовременным смешиванием растворов CaCl_2 и NaHCO_3 в стехиометрических количествах в соответствии с уравнением реакции (9):



В начальный момент времени водородный показатель первого раствора составлял 9,4, а второго и третьего – 10,0 и 8,3 соответственно. Время осаждения во всех случаях составляло 24 часов.

Исходные растворы готовили из хлорида кальция, карбоната натрия и гидрокарбоната натрия ($c(\text{CaCl}_2) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{NaHCO}_3) = 1,0$ М).

Поскольку степени пересыщения, а, следовательно, и концентрации исходных растворов увеличились вдвое, для обеспечения постоянных значений ионной силы, создаваемой хлоридом натрия, его концентрация была увеличена до 0,15 моль/л. В этих условиях отклонение полученных

значений коэффициентов активности в начале (I_H, y^{\pm_H}) и конце (I_K, y^{\pm_K}) эксперимента не превышало 1,2%.

Точную концентрацию ионов Ca^{2+} в растворе определяли комплексометрическим методом, концентрацию ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} – потенциометрическим титрованием.

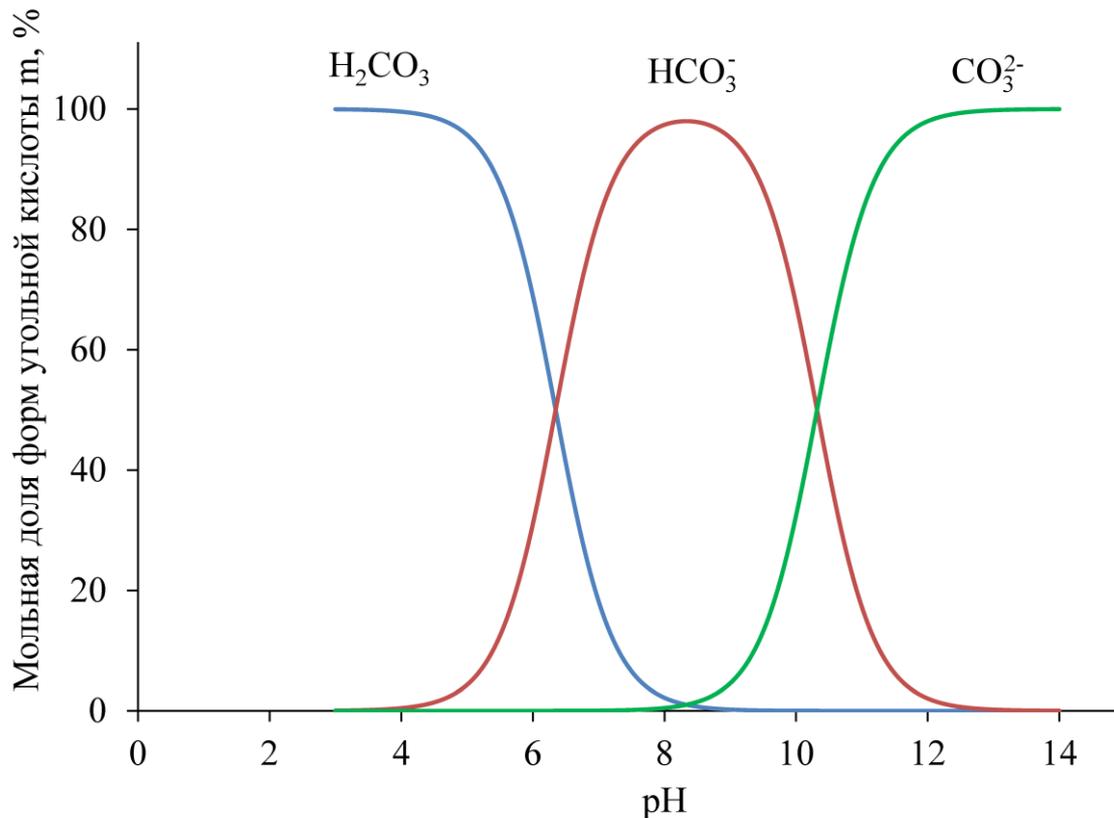


Рисунок 26. Диаграмма углекислотного равновесия.

Известно, что на стадии нуклеации в зависимости от pH карбонат кальция может находиться в различной степени стабильности [139]. Менее стабильные модификации нуклеатов способны к взаимным превращениям, в результате которых формируются определенные модификации кристаллов.

В соответствии с диаграммой углекислотного равновесия (рисунок 26) установлено, что кальцит без примеси ватерита формируется при значениях pH, превышающих 9,75, и является стабильной модификацией карбоната

кальция с ромбической сингонией кристаллов (рисунок 23), образующейся в условиях, соответствующих высокой прочности связывания в ионные ассоциаты. Ватерит – менее стабильная модификация псевдогексагональной сингонии (рисунки 27 и 28), поэтому она формируется одновременно с небольшим количеством кальцита при значениях рН 8,3 – 9,5, соответствующих низкой прочности связывания в ионные ассоциаты [136].

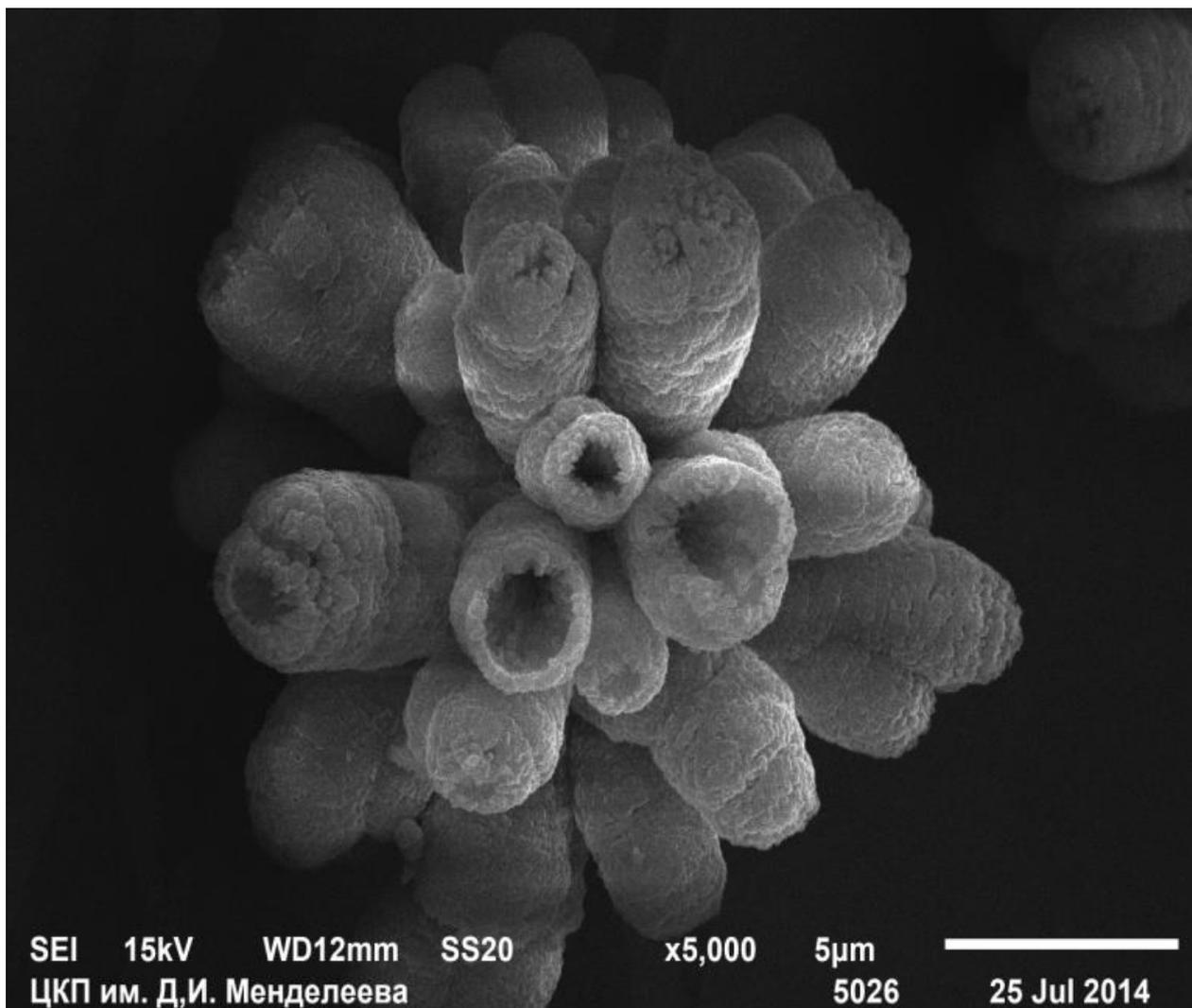


Рисунок 27. Микрофотография друзы ватерита (образец №2, x5000).

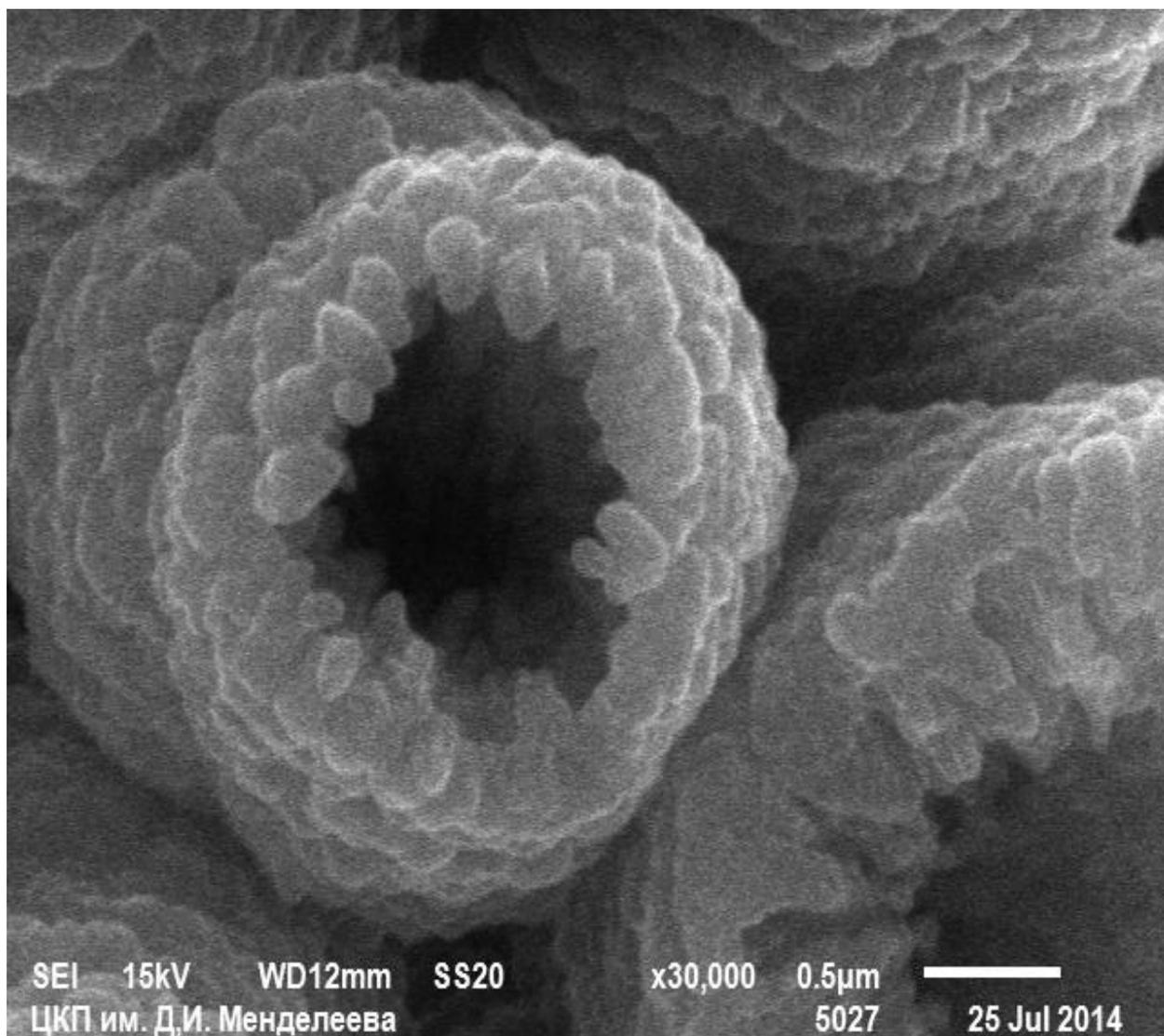


Рисунок 28. Микрофотография друзы ватерита (образец №2, x30000).

В условиях, соответствующих образованию ватерита, с увеличением рН плотность её кристаллической упаковки увеличивается (рисунки 29 и 30). Центры спонтанной гетерогенной кристаллизации также являются факторами, влияющими на морфологию. Форма частиц осажденной фазы с большой вероятностью обусловлена в том числе процессами мицеллообразования. На уровне габитуса это либо правильные кубики, либо сферы, либо трубчатые друзы.

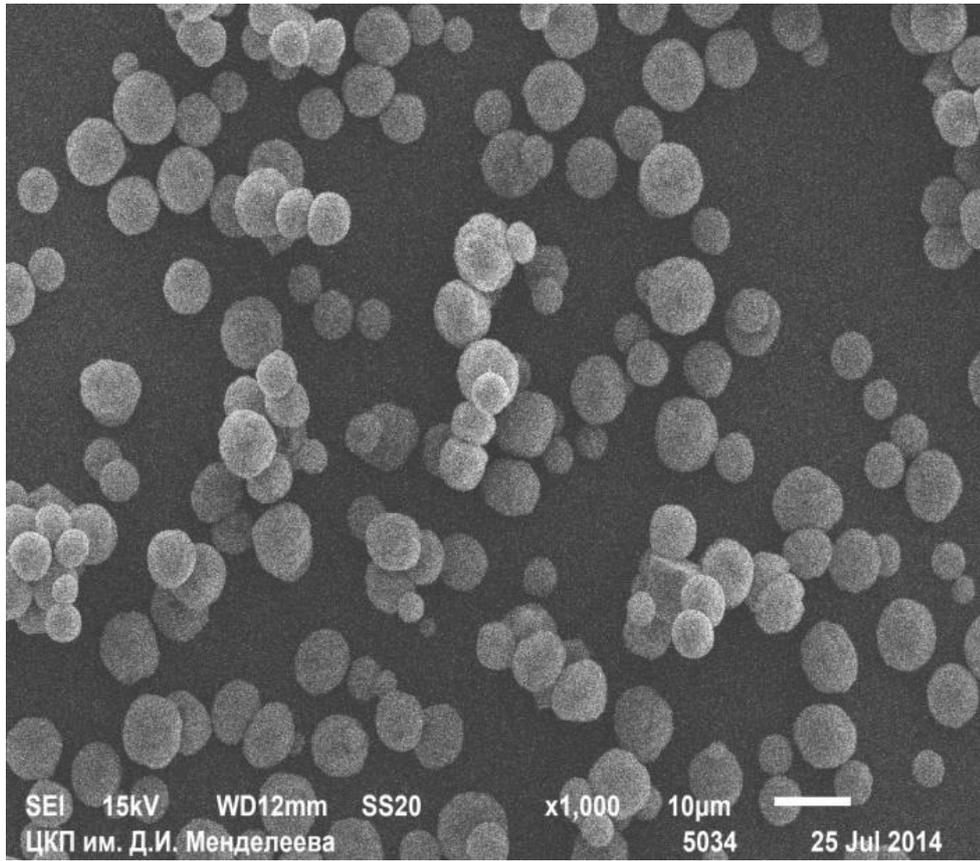


Рисунок 29. Микрофотография СЭМ образца №3 CaCO₃ (x500).

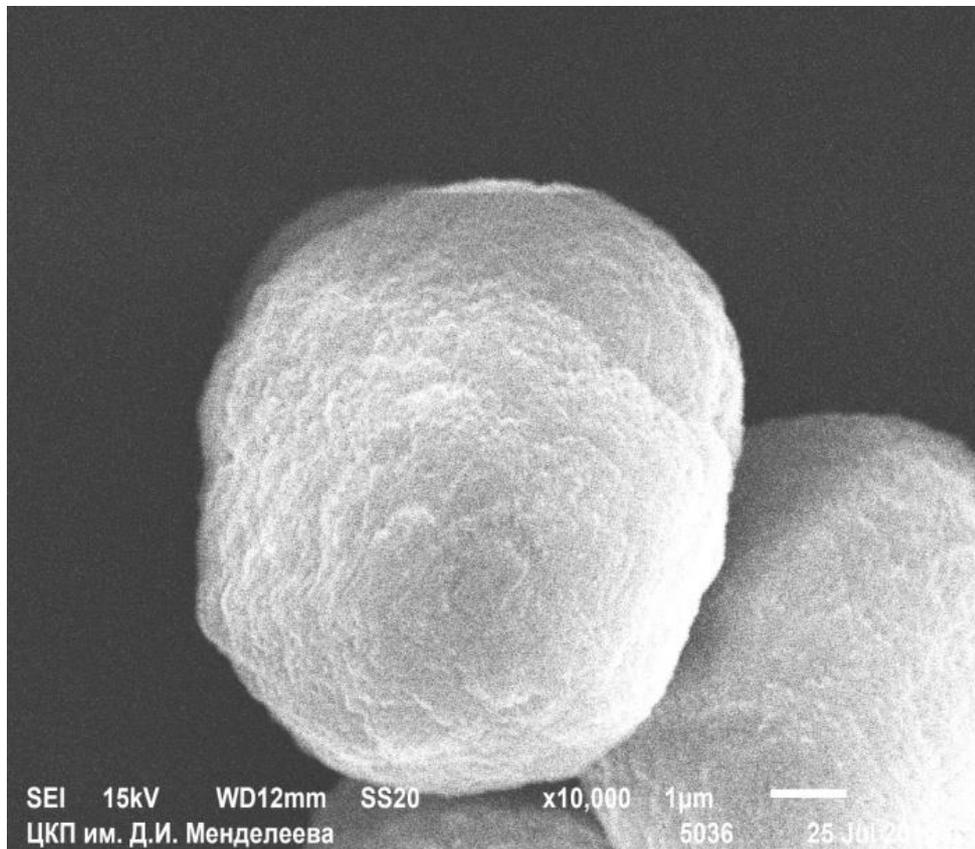


Рисунок 30. Микрофотография частиц вадерита (образец №3, x10000).

На микрофотографии образцов карбоната кальция №2 и №3, приведенных на рисунках 27 и 29 соответственно, четко видно, что во втором образце содержится значительно большее количество кристаллов кальцита, тогда как рентгеновские дифрактограммы представленных образцов (рисунки 31 и 32) практически идентичны, поскольку интенсивность дифракции рентгеновских лучей кристаллами кальцита значительно превышает интенсивность дифракции кристаллами ватерита, вследствие чего рентгеновским методом анализа крайне затруднительно оценить соотношение этих фаз в их смеси.

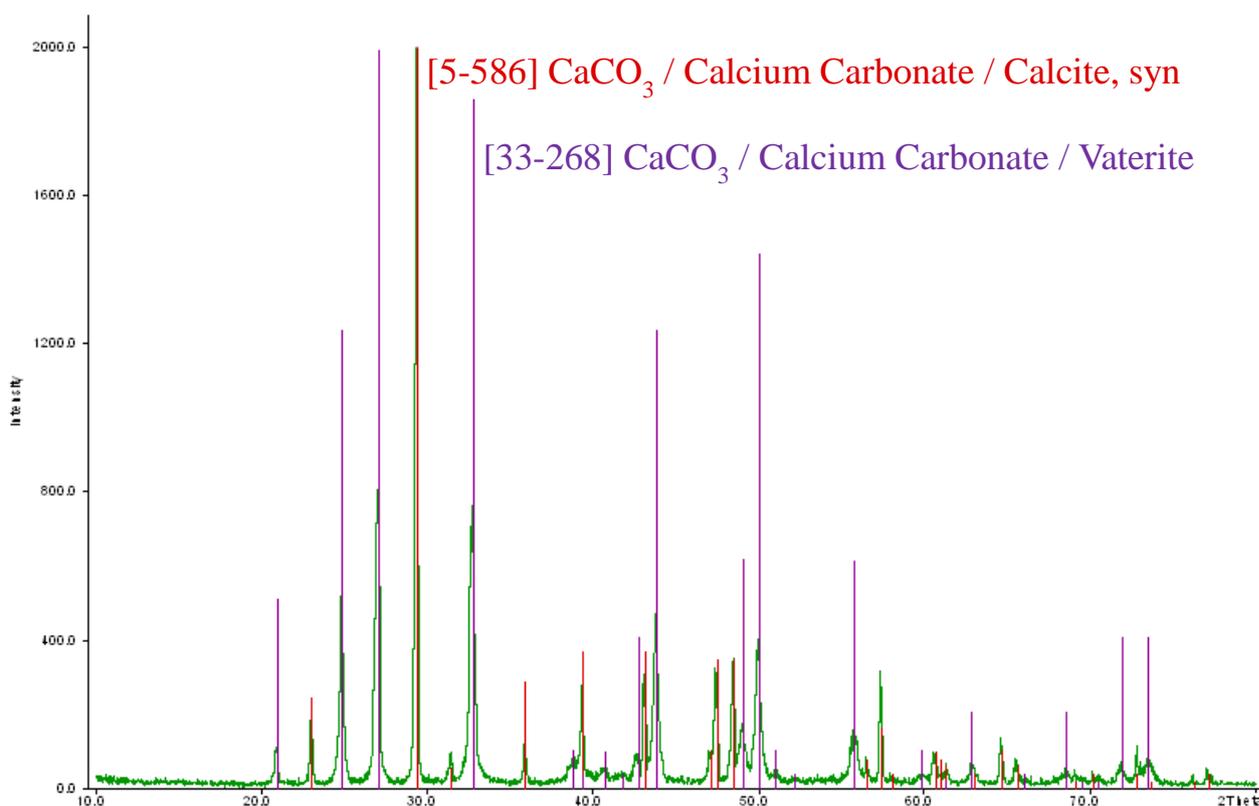


Рисунок 31. Рентгенограмма образца №2 CaCO_3 .

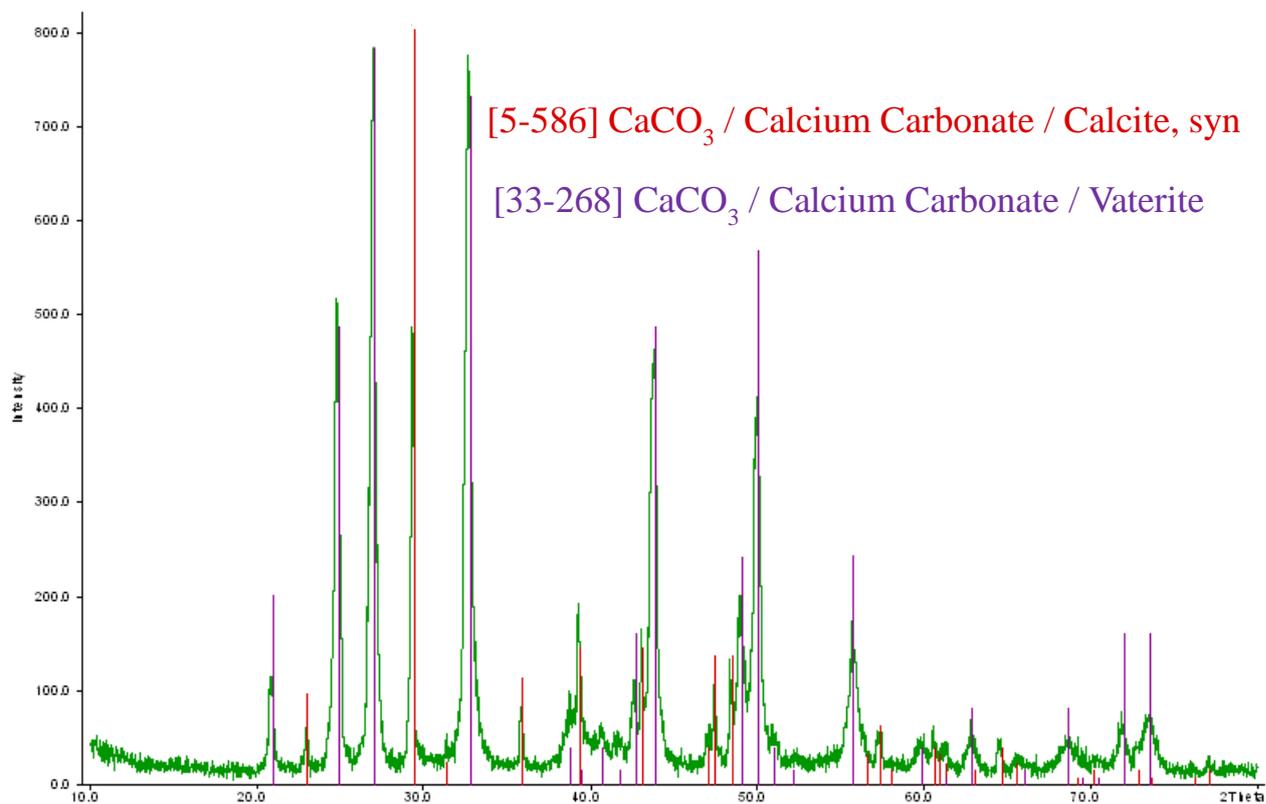


Рисунок 32. Рентгенограмма образца №3 CaCO₃.

Характерные узкие пики обнаруженных фаз (рисунки 23, 31, 32) свидетельствуют о том, что полученные осадки имеют хорошо окристаллизованную структуру.

В изученных условиях образование арагонита не наблюдалось [136].

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1. Выбор и 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 замедляют их рост и удерживают в растворе при концентрациях выше равновесного значения. Антискаланты имеют низкую адгезию к металлическим поверхностям и легко уносятся потоком жидкости, вследствие чего для обеспечения эффективности процесса водоподготовки необходимо поддерживать заданную концентрацию антискаланта. В настоящее время в процессе водоподготовки практикуется добавление заведомо избыточного количества антискаланта ввиду отсутствия надежного инструментального метода определения его минимально необходимой (эффективной) концентрации. 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, например, в процессе водоподготовки с мембранным блоком (рисунок 33).

К модельным системам, исследованным в работе, добавляли выбранный антискалант на основе солей нитрилотриметилфосфоновой кислоты в широком диапазоне концентраций, при температуре 25°C. На основании экспериментальных данных строили зависимости размера частиц

труднорастворимых солей от времени, по которым определяли значение индукционного периода зародышеобразования (таблица 17).

Таблица 17. Значения индукционного периода от содержания антискаланта.

$C_{\text{(антискаланта), МГ/Л}}$	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
$\tau_{\text{(инд), МИН}}$	0,04	0,08	0,18	0,32	0,72	0,94	1,38	1,84

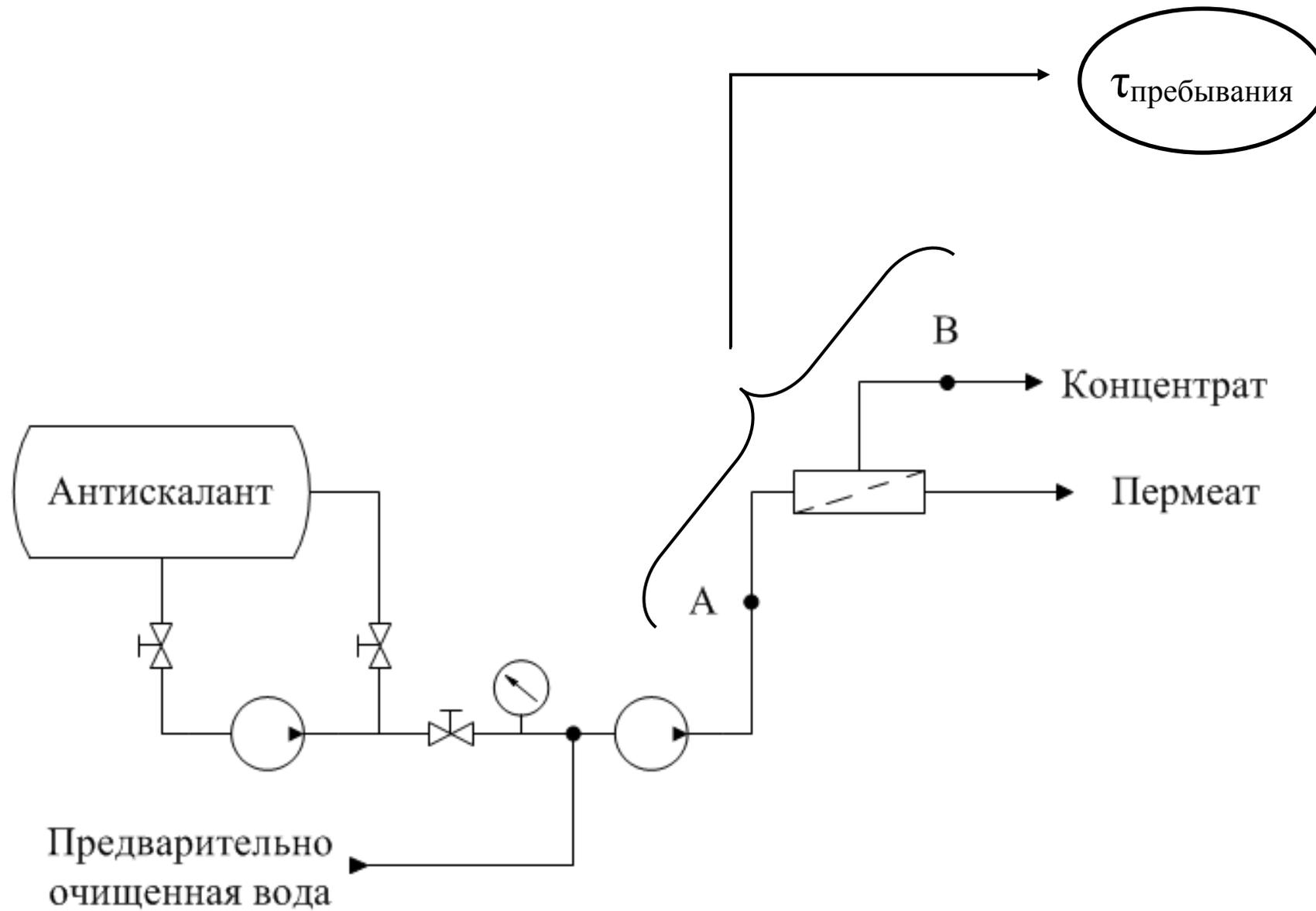


Рисунок 33. Определение времени пребывания воды на участке контроля в технологическом цикле.

4.2. Технологические решения

Принципиальная блок–схема дозированного введения антискаланта в технологические водные системы представлена на рисунке 34.

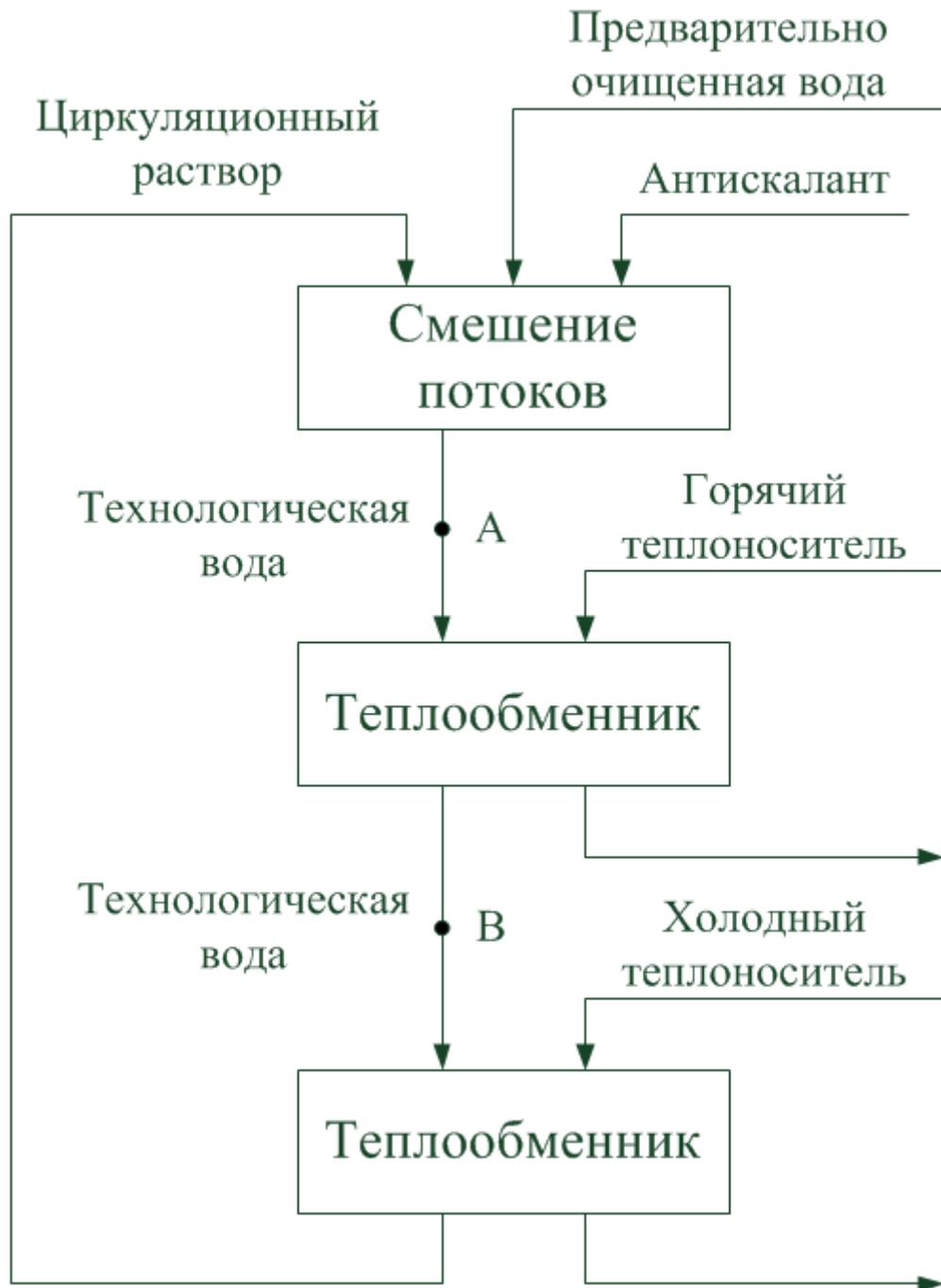


Рисунок 34. Блок–схема дозировки антискаланта

В теплообменном аппарате в качестве холодного теплоносителя используется технологическая вода, нагревание которой до температуры 70°C в процессе теплообмена приводит к кристаллизации труднорастворимых солей на рабочей поверхности аппарата. С целью предотвращения образования солей жесткости предусмотрено дозирование антискаланта в технологическую воду (рисунок 35). Время пребывания воды в теплообменнике можно определить либо расчетным путем, либо экспериментально путем введения красителя.

Температурная зависимость растворимости карбоната кальция в изученном диапазоне ($25\text{--}45^{\circ}\text{C}$) (рисунок 11) линейно экстраполируется до температуры 80°C с погрешностью не более 5%, что позволяет использовать полученные результаты для коррекции состава воды с помощью химических реагентов. Заданная концентрация антискаланта в технологической воде, проходящей через теплообменное оборудование, контролируется в точках А и В (рисунок 35).

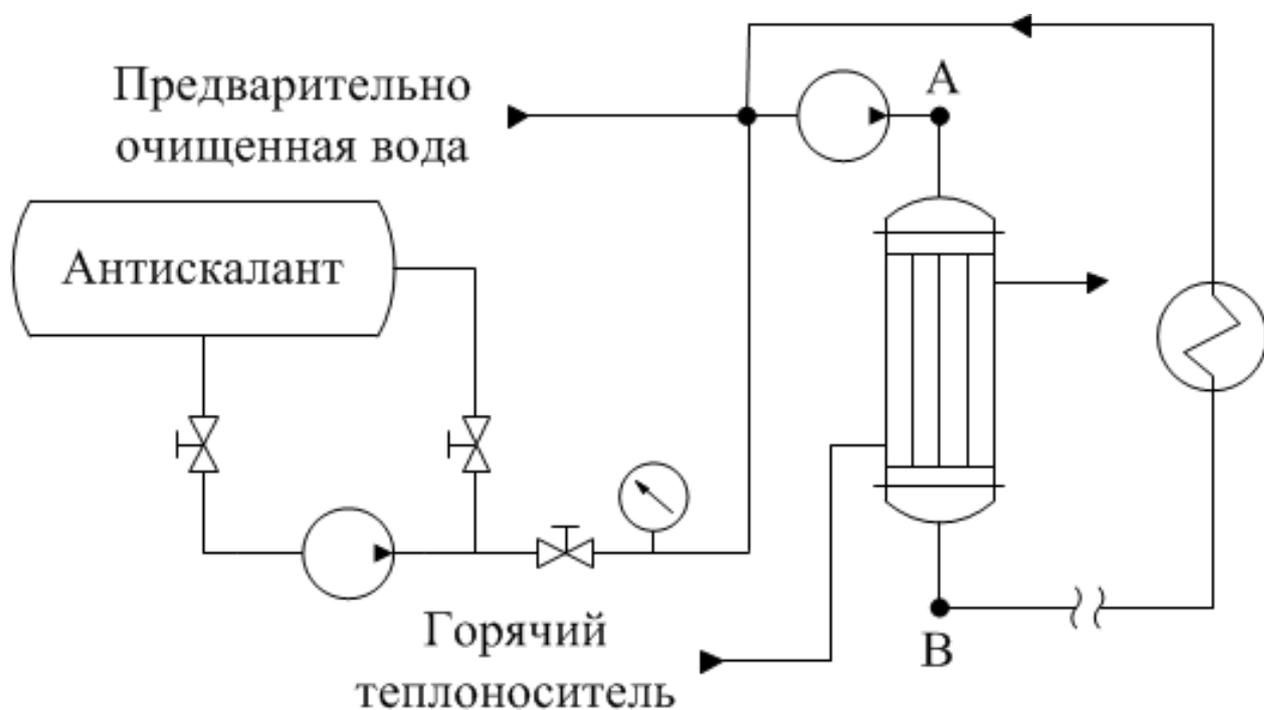


Рисунок 35. Схема дозировки антискаланта перед теплообменным аппаратом.

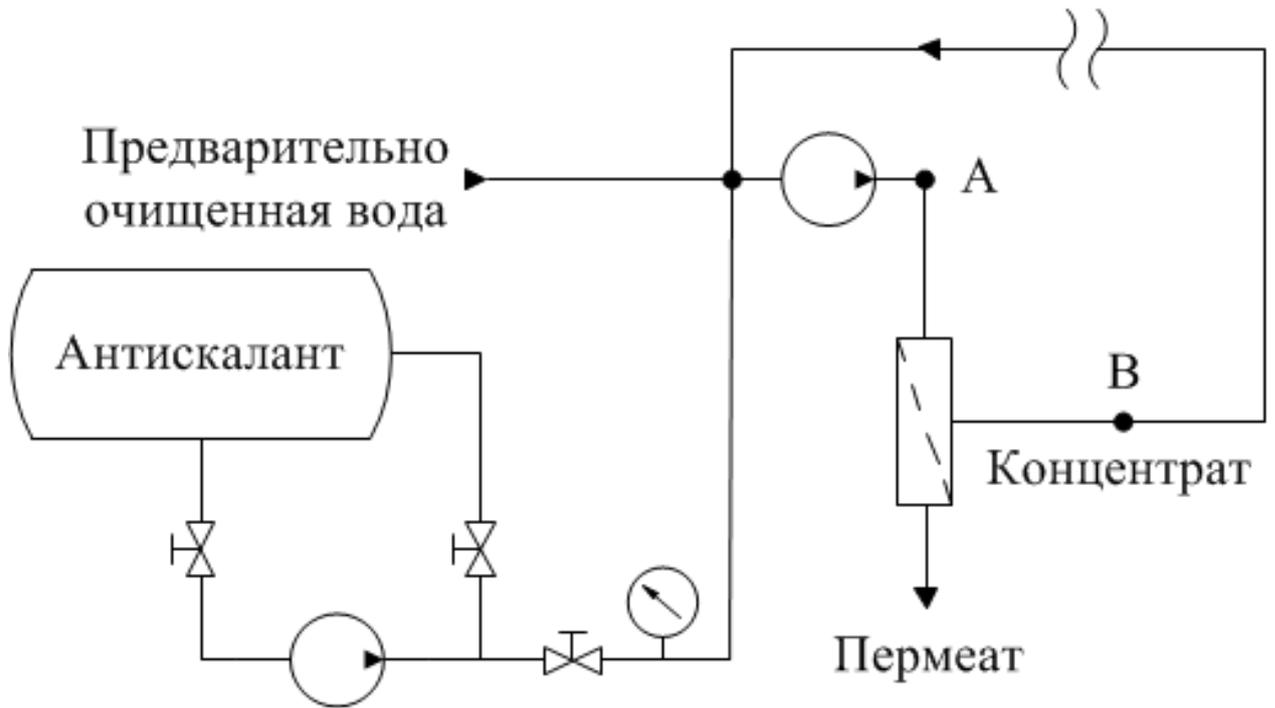


Рисунок 36. Схема дозирования антискаланта перед мембранным блоком.

В обратноосмотический аппарат подается природная вода, прошедшая предварительную обработку, и требующая добавления антискаланта с целью снижения влияния последствий возникающей в процессе мембранного разделения концентрационной поляризации, обуславливающей, в свою очередь, протекание кристаллизации труднорастворимых солей на поверхности мембраны. Контроль технологических параметров процесса водоподготовки осуществляется в точках А и В (рисунок 36).

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 степени пересыщения.
4. Получены кинетические уравнения стадий индукции и кристаллизации (роста частиц) карбоната кальция с учетом изменения 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, рН и степени пересыщения растворов карбоната кальция на кристаллическую структуру, морфологию и дисперсность частиц.
7. Определены условия направленного синтеза частиц CaCO_3 заданной кристаллической модификации и морфологии.
8. Предложен способ определения эффективной концентрации антискалантов, позволяющий предотвратить кристаллизацию малорастворимых солей в технологическом оборудовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Бинарные системы. Т. 1, кн. 1. М.: Изд-во академии наук СССР, 1961. 961 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Издание четвертое, перераб. и доп. М.: Химия, 1971, 456 с.
3. Н.С. Фрумина, Е.С. Кручкова, С.П. Муштакова. Аналитическая химия кальция. Аналитическая химия элементов. – М.: Наука, 1974. 252 с.
4. Химическая энциклопедия. В 5 т.: т. 2: Даффа – Меди / Редкол.: Кнулянец И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. Энцикл., 1990. – 671 с.: ил.
5. И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. Краткий справочник по химии. Пятое издание, исправленное и дополненное. – М.: Наукова думка, 1987. 828 с.
6. Справочник химика. Т.3.– М.: Химия. 1965 г. 1008 с.
7. Краткий справочник физико–химических величин./Под ред. А.А.Равделя и А.М. Пономаревой. – С–П.: «Иван Федоров». 2003 г.
8. Plummer L.N., Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂–H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃–CO₂–H₂O // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Volume 46, Issue 6, June 1982, Pages 1011–1040.
9. Morse J.W., Arvidson R.S., Lüttge A. Calcium carbonate formation and dissolution. // *Chem. Rev.*, 2007, 107 (2), pp 342–381.
10. Suarez L. D., Rhoades J.D. The apparent solubility of calcium carbonate in soils. // *Soil Science Society of America Journal Abstract*. Vol. 46 No. 4, pages 716–722.
11. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия: Учебник для вузов. – М.: Химия, 2000. 320 с.
12. Зенин Г.С., Привалова Т.А., Пенкина Н.В. Физическая химия. Ч. 1. Химическая термодинамика: Текст лекций. – СПб.: СЗТУ, 2003. 76 с.

13. Киреев В.А. Курс физической химии: Учебник для вузов. 3–е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. 776 с.

14. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник для хим. спец. вузов / Под ред. А.Г. Стромберга. – 3–е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. 527 с.

15. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учебник для вузов / К.С. Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н. Годеев и др.; Под ред. К.С. Краснова – 2–е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1995. 319 с.

16. Эткинс П. В 2 т. Т. 2. Физическая химия / Пер. с англ. / Под ред. К.П. Бутина. – М.: Мир, 1980. 584 с.

17. Даниэльс Ф., Ольберти Р. Физическая химия / Пер. с англ. / Под ред. К.В. Топчиевой. – М.: Мир, 1978. 645 с.

18. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия: Учебник для биол. ф–тов университетов и пед. вузов. 2–е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1990. 416 с.

19. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для вузов. 4–е изд., перераб. и доп. – М.: Metallургия, 1987. 688 с.

20. Алексеев А.И. Кинетические расчеты технологических процессов в производстве минеральных удобрений и глинозема: Учеб. пособие. – Л.: СЗПИ, 1986. 80 с.

21. Физическая химия: Методические указания к выполнению лабораторной работы по разделу «Химическая кинетика» / Зенин Г.С., Коган В.Е., Сраго И.А., Пенкина Н.В. – СПб.: СЗТУ, 2004. 34 с.

22. Фролов Ю.Г. Белик В.В. Физическая химия. / Под ред. проф. Ю.Г. Фролова. Учебное пособие для вузов. – М., Химия, 1993. 464 с.

23. Коган В.Е., Зенин Г.С., Пенкина Н.В. Физическая химия. Часть 2. Химическая кинетика: Учебное пособие. – СПб.: СЗТУ, 2005. 227 с.

24. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика: Учебник для вузов. – М.: Химия, 2000. 568 с.

25. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. пособие для университетов и химико–технологических вузов. 2–е изд., доп. – М.: Высш. шк., 1976. 375 с.

26. Т.Г. Петров, Е.Б. Трейвус, Ю.О. Пунин, А.П. Касаткин. Выращивание кристаллов из растворов – 2–е изд., перераб. и доп. – Л.: Недра, 1983. 200 с.

27. Peibst H., Noack J. Ober die Wachstumsgeschwindigkeit und Keimbildungshauftigkeit von KG aus der Losung bei hohen Oberschreitungen. // Z. Phys. chem., Leipzig, 1962. Bd. 221, N 1/2, S. 115–120.

28. Баларев Д. Строеж на реалнокристалните системи. София, Наука и изкуство, 1964. 266 с.

29. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М., Химия, 1968. 304 с.

30. Пунин Ю.О., Ульянова Т.П., Петров Т.Г. Образование макроблочности в кристаллах KCl при малых пересыщениях. – В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. – Л., Изд–во ЛГУ, 1973. вып. 2, с. 97–100.

31. Шабалин К.В., Инюшкин Г. В. Влияние вращения монокристаллов на скорость их роста и образование «паразитных» кристалликов. – В кн.: Рост кристаллов. – М., Наука, 1965. т. 6, с. 385–387.

32. Фрумина Н.С. Аналитическая химия кальция. Серия «Аналитическая химия элементов» / Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. М.: Наука, 1974. 252 с.

33. Юрист И.М. Селективное комплексометрическое титрование. Серия «Аналитические реагенты» / Юрист И.М., Талмуд М.М. М.: Наука, 1993. 233 с.

34. Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. Пер. с англ. Волковой А.И.. М.: Мир, 1975. 531 с.

35. Compact titrator G20 Mettler Toledo. Руководство по установке. Электронный ресурс: <http://www.mt.com>.
36. Phototrode DP5 Mettler Toledo. Operating instructions. Электронный ресурс: <http://www.mt.com>.
37. Пупышев А.А. Атомно–абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
38. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
39. Руска Э. Развитие электронного микроскопа и электронной микроскопии — Нобелевские лекции по физике – 1996. УФН, т. 154 (1988), вып.2, с. 243.
40. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986.
41. Denis Gebauer, Antje Volkel, Helmut Colfen. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. // *Science*. 2008. V. 322. P. 1819.
42. Nancollas, G. H.; Reddy, M. M. The crystallization of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism // *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 37, issue 4, pp. 824–830, 12/1971
43. Larson, T. E. and Buswell, A. M. «Calcium Carbonate Saturation Index and Alkalinity Interpretations» // *Journal of the American Water Works Association* 34 (1942): 1667–1684.
44. Langmuir D. Stability of calcite based on aqueous solubility measurements // *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1968): 835 – 851.
45. G. Grèzes and M. Basset. Solubility of calcium carbonate // *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* 260, 869 (1965).
46. Akin, G.W. and Lagerwerff, J.V., 1965. Calcium carbonate equilibria in aqueous // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29 (1965): 343—360.
47. T. F. Kazmierczak, M. B. Tomson, G. H. Nancollas. Crystal growth of calcium carbonate. A controlled composition kinetic study // *J. Phys. Chem.*, 1982, 86 (1), pp 103–107.

48. Rodriguez–Blanco, J. D., Shaw, S. & Benning, L. G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite // *Nanoscale* 3, 265–271 (2011).

49. L. N. Plummer and E. Busenberg. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂–H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃–CO₂–H₂O // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46, 1011–1040.

50. T. Ogino, T. Suzuki and K. Sawada. The rate and mechanism of polymorphic transformation of calcium carbonate in water // *J. Cryst. Growth*, 1990, 100, 159–167.

51. Nielsen A.E., Toft J.M. Electrolyte cristal growth kinetics // *J. Cryst. Growth*. 1984. V. 64. P. 289.

52. Sohnel O., Mullin J.W. A method for determination of precipitation induction periods // *J. Cryst. Growth*. 1978. V. 44. P. 377.

53. Хорошилов. А.В., Семенова И.В., Симонова С.В. Закономерности образования кальцита при щелочной обработке воды // *Энергосбережение и водоподготовка*. 2004. № 3 (30). С. 20.

54. Tzotzi Ch., Pahiadaki T., Yiantsios S.G., Karabelas A.J., Andritsos N. A study of CaCO₃ scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes // *Journal of membrane science*. 2007. V. 296. P. 171.

55. Мясников С.К., Чипрякова А.П., Кулов Н.Н. Кинетика, энергетические характеристики и интенсификация кристаллизационных процессов при химическом осаждении ионов жесткости. // *Теоретические основы химической технологии*. 2013. – Т. 47, № 5. С. 483.

56. Madsen Hans E. Lundager Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water // *J. Cryst. Growth*. 2004. 267, № 1. P. 251.

57. Koutsoukos P.G., Kontoyannis G.G. Precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1984. V. 80 P. 1181.

58. Справочник проектировщика. Водоснабжение населенных мест и промышленных предприятий. – 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред. И.А. Назарова. – М. : Стройиздат, 1977.

59. Руководство по контролю качества питьевой воды. – Женева : Изд-во ВОЗ, 1994. Т.1. Рекомендации.

60. Кульский Л. А. Новые методы опреснения воды / Л. А. Кульский [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1974.

61. Кульский, Л. А. Технология очистки природных вод [Текст] / Л. А. Кульский, П. П. Строкач. – Киев : Вища школа, 1986.

62. Николадзе, Г.И. Водоснабжение [Текст] / Г. И. Николадзе, М. А. Сомов. – М. : Стройиздат. 1995.

63. Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования [Текст] / Б. Е. Рябчиков. – М. : Изд-во ДеЛиПринт, 2004.

64. Фрог, Б.Н. Водоподготовка [Текст] / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М. : Изд-во МГУ, 1996.

65. Клименко П. П. Общая гидрогеология / П. П. Клименко, Г. Я. Богданов. – М.: Недра, 1977.

66. Клячко В. А. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения / В. А. Клячко, И. Э. Апельцин. – М.: Гос. изд-тво по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962.

67. СанПиН 2.1.4.1074–01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Госкомсанэпиднадзор России. – М., 1996.
<http://www.skonline.ru/doc/8625.html>

68. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.nalco.com>.

69. [Электронный ресурс]. – URL: <http://travers.msk.ru>.

70. Madaenia S. S. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes / S.S. Madaenia, T. Mohamadib, M.K. Moghadamb // Desalination. – 2001. – V. 134. – P. 77 – 82.

71. РД 39–1–217–79. Способ предупреждения отложения неорганических солей с применением поликомплексонов отечественного производства (типа ПАФ). Технология применения, Уфа, БашНИПИнефть, 1979, 12 с.

72. РД 39–1–218–79. Способ предупреждения отложения неорганических солей с применением фосфорорганических соединений отечественного производства (типа ИСБ). Технология применения. Уфа, БашНИПИнефть, 1979, 13 с.

73. РД 39–1–219–79. Технология применения новых ингибиторов отложения солей импортного производства. Уфа, БашНИПИнефть, 1979. – 14 с.

74. РД 39–23–702–82. Руководство по технологии применения ингибиторов солеотложения на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты и полиэтиленполиамин–N–метилфосфоновой кислоты для предотвращения отложения солей. Тюмень, СибНИИНП, 1982—15 с.

75. Amjad Z., Zuhl R. W., Thomas–Wohlever J. A. Performance of anionic polymers as precipitation inhibitors for calcium phosphonates: the influence of cationic polyelectrolytes // «Advanced on crystal growth inhibitor technologies», ed. by Z. Amjad. N.–Y.: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 1999. P. 71 — 83.

76. Reddy M. M., Hoch A. R. Calcite crystal growth rate inhibition by aquatic humic substances // «Advanced on crystal growth inhibitor technologies» ed. by Z. Amjad. N.–Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. P. 107 — 121.

77. Klepetsanis P. G., Kladi A., Ostvold T., Kontoyiannis C. G., Koutsoukos P. G., Amjad Z., Reddy M. M. The inhibition of calcium carbonate formation in aqueous supersaturated solutions. Spontaneous precipitation and seeded crystal growth // «Advanced on crystal growth inhibitor technologies», ed. by Z. Amjad. N.–Y.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. P. 123 — 137

78. Klepetsanis P. G., Koutsoukos P. G., Amjad Z. Calcium carbonate and calcium phosphate scale formation and inhibition at elevated temperature //

«Advanced on crystal growth inhibitor technologie», ed. by Z. Amjad. N.–Y.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. P. 139 — 149.

79. Дятлова Н. М., Тёмкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. — М.: Химия, 1988. — 544 с.

80. Маргулова Т. Х. и др. Очистка и защита поверхностей теплоэнергетического и технологического оборудования с помощью комплексонов // Ж. ВХО, 1985, № 3, с. 95 — 100.

81. Маргулова Т. Х. Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат, 1986. — 280 с.

82. Чаусов Ф. Ф., Раевская Г. А. Комплексонный водно–химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. — 2–е изд., исправленное и дополненное. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003. — 280 с.

83. Чаусов Ф. Ф., Дедюхин П. С., Бартенев О. А., Плетнёв М. А., Раевская Г. А. Комплексонные технологии в коммунальной теплоэнергетике // ЭКИП, 2001, № 10, с. 16—19.

84. Чаусов Ф. Ф., Раевская Г. А., Плетнёв М. А., Коптелов А. И., Таболкина Т. В. Андреев Ю. П. Применение комплексонов при обработке воды для паровых котлов // ЭКИП, 2003, № 6, с. 17—22.

85. Балабан–Ирменин Ю. В., Липовских В. М., Рубашов А. М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. — М.: Энергоатомиздат, 1999. — 248 с.

86. ТУ 2415–124–16670872–96. Ингибитор отложений минеральных солей ИОМС–1. — М.: ООО НПП «Поликом», 1996. — 15 с.

87. ТУ 2439–026–17965829–98. Аминат марка А. Технические условия. — М.: ООО НПФ «Траверс», 1998. — 10 с.

88. Патент РФ № 2065410, МПК C02F5/14. Состав для предотвращения отложений и коррозии / Дрикер Б. Н., Аронов М.С., Табуев А.В., Мешков В. В. // Бюлл. № 16, 1996.

89. Патент РФ № 2122981, МПК C02F5/14. Состав для предотвращения карбонатных отложений / Бикчантаева Н. В. и др. // Бюлл. №23, 1998.

90. Патент РФ № 2181702, МПК C02F5/14. Состав для предотвращения неорганических отложений, включающих соединения железа / Бикчантаева Н. В. и др. // Бюлл. № 8, 2002.

91. Михайлов С.А., Бихман Б.И., Дятлова Н.М. и др. Разработка и применение ингибиторов солеотложений на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты в нефтяной промышленности // Второе Всесоюзное совещание по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов. Тезисы докладов, М., 1983, с. 149.

92. Ким В.К., Сергеев В.Н., Келоглу И.Р. Определение оптимальной технологии использования комплексонов для предупреждения отложения солей на Самотлорском месторождении. // Второе Всесоюзное совещание по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов. Тезисы докладов, М., 1983, с. 149–150.

93. Рудомино М.В., Крутикова Н.И., Колова Е.К. и др. Композиционные составы для ингибирования солеотложений на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты // Второе Всесоюзное совещание по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов. Тезисы докладов, М., 1983, с. 150–151.

94. Панов В.А., Емков А.А., Позднышев Г.Н. и др. Ингибиторы отложений неорганических солей. М.: ВНИИОЭНГ. Обзорная информация. Сер. нефтепромысловое дело, 1978, 45 с.

95. Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. — М.: Химия, 1988. — 544 с.

96. Маргулова Т.Х. и др. Очистка и защита поверхностей теплоэнергетического и технологического оборудования с помощью комплексонов // Ж. ВХО, 1985, № 3, с. 95 — 100.

97. Маргулова Т.Х. Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат, 1986. — 280 с.

98. ТУ 2415–124–16670872–96. Ингибитор отложений минеральных солей ИОМС–1. — М.: ООО НПП «Поликом», 1996. — 15 с.

99. ТУ 2439–026–17965829–98. Аминат марка А. Технические условия. — М.: ООО НПФ «Траверс», 1998. — 10 с.

100. Патент РФ № 2065410, МПК C02F5/14. Состав для предотвращения отложений и коррозии / Дрикер Б. Н., Аронов М.С., Табуев А.В., Мешков В. В. // Бюлл. № 16, 1996.

101. Патент РФ № 2122981, МПК C02F5/14. Состав для предотвращения карбонатных отложений / Бикчантаева Н. В. и др. // Бюлл. №23, 1998.

102. Патент РФ № 2181702, МПК C02F5/14. Состав для предотвращения неорганических отложений, включающих соединения железа / Бикчантаева Н. В. и др. // Бюлл. № 8, 2002.

103. Патент РФ № 2230766, МПК C09K3/00, E21B37/06. Состав для предотвращения неорганических солеотложений / Перекупка А.Г., Елизарова Ю. С., Тарасов М. Ю. // Бюлл. № 12, 2004.

104. Патент РФ № 2132451, МПК E21B37/00, C09K3/00. Состав для предотвращения отложений солей и песка при добыче нефти / Лялина Л. Б., Лялин С. В., Лялин А. В. // Бюлл. № 12, 1999.

105. Патент РФ № 2212474, МПК C23F14/02. Состав для ингибирования солеотложений, коррозии и отмывки оборудования в системах оборотного водоснабжения / Ильин В. А. и др. // Бюлл. № 18, 2003.

106. Патент РФ № 2097340, МПК C02F5/08. Состав для предотвращения солеотложений / Ивашов В. И. // Бюлл. № 22, 1997.

107. Патент РФ № 2133229, МПК C02F5/14. Способ предотвращения солеотложений и биообрастаний в системах водоснабжения / Дрикер Б. Н. и др. // Бюлл. № 14, 1999.

108. Кузнецов И.Ю., Трунов Е.А. О механизме ингибирующего действия цинкофосфонатов в нейтральных средах // ЖПХ, 57, 1984, №3, с. 498 — 503.

109. А. с. СССР № 1311287, МПК С23F11/08. Ингибитор коррозии черных металлов в нейтральных водных средах / Кузнецов Ю. И., Трунов Е. А., Исаев В. А., Лукьянчиков О. А. // Бюлл. № 11, 1996.

110. Свиридова Е.И. , Плетнев М.Ю. , Покидько Б.В. Влияние поверхностно–активных веществ на ингибирование зародышеобразования и рост частиц сульфата кальция // Журнал «Вода, химия и экология» №3,2015, стр. 69–76

111. Васина Л.Г., Гусева О.В. Предотвращение накипеобразования с помощью антинакипинов. – Теплоэнергетика, 1999, №7, с.35–38.

112. Кабанчик М.И., Медведь Т.Я., Дятлова И.М., Рудомино М.В. Фосфорорганические комплексоны // Успехи химии, т. XLIII, выи. 9, 1974, с. 1554–1574.

113. Бондарь Ю.Ф., Маклокова В.П., Гронский Р.К. и др. Применение фосфорорганических соединений для борьбы с накипеобразованием в оборотных системах охлаждения // Теплоэнергетика, 1976, №1, с. 70–73.

114. Дятлова Н.М., Царева З.И. Комплексоны и их применение в народном хозяйстве // Химическая промышленность, 1996, №10, с.23–33.

115. Евсеев А.М., Николаева Л.С., Дятлова Н.М., Самакасов Р.Х. Математическое моделирование процесса ингибирования кристаллизации солей из пересыщенных растворов // Журнал физической химии, 1984, т. LVIII, №7, с. 1700–1704.

116. Балабан–Ирменин Ю.В., Бессолицын С.Е., Рубашов А.М. Применение термодинамических критериев для оценки накипеобразующей способности воды в сетевых подогревателях // Теплоэнергетика, 1996, №8, с. 67–71.

117. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2–е изд.. перераб. и доп. М.. 1998. 768 с.

118. Зайцев Н.К., Юрицын В.В., Шорин С.В. Сборник методик для ионометрического определения. – М.: «Эконикс–Экспресс», 2005. 127 с.

119. ГОСТ Р 52407–2005 Вода питьевая. Методы определения жесткости.
120. ГОСТ Р 52963–2008 Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.
121. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1992. 400 с.
122. Иономеры «Эконикс–Эксперт–001». Руководство по эксплуатации и методика поверки. М. 2007. 82 с.
123. Кондуктометры «Эксперт–002». Руководство по эксплуатации и методика поверки. М. 2009. 32 с.
124. Программное обеспечение Microtrac FLEX. Руководство пользователя. 2005. 210 с.
125. Рентгенофазовый анализ: методические указания по дисциплине «Физико–химические методы исследования» / Сост. Л.Н. Пименова. – Томск: Изд–во. Том. архит.–строит. ун–та, 2005. 14 с.
126. A.L. Patterson. The Scherrer Formula for X–Ray Particle Size Determination // Physical Review, Vol. 56, No. 10, 1939, pp. 978–982
127. Почиталкина И.А., А. И. Михайличенко, К.Г. Розвезев. Изучение влияния химических факторов на кристаллизацию сульфата кальция из водных растворов // Электронный журнал «Исследовано в России». 2010. Т. 3, с. 10–14. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/003.pdf>
128. Почиталкина И.А., А. И. Михайличенко, К.Г. Розвезев. Исследование процесса кристаллизации CaSO_4 // Сб. тр. X междуна. науч.–практ. конф. «Исследование, разработка и прим. выс. технологий в пром.», – СПб.: Изд–во Политехн. ун–та, 2010 г. С. 327–329.
129. Коваленко А.Э., Матрюков 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.

130. Почиталкина И.А., Морозов А.Н. Исследование растворимости сульфата кальция в системе $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ионометрическим методом // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. Т. XXV, №8, 2011.– с. 69–72.

131. 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.

132. К.Г. Розвезев, Почиталкина И.А. Влияние ионной силы на равновесие $\text{CaSO}_4\text{тв} \leftrightarrow \text{CaSO}_4\text{ж}$ // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. Т. XXV, №8, 2011. с. 58–60.

133. 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.

134. 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.

135. 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.

136. Миронов В.Е./ Влияние концентрации хлорида натрия на термодинамику ассоциации кальция в водных растворах / В.Е. Миронов, Г.Л. Пашков, В.П. Киселев, Т.В. Ступко // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 41. № 2. С. 278–280.

137. 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.

138. Хорошилов А.В., Семенова И.В. Физико–химическая модель образования карбоната кальция в слабощелочных растворах // Энергосбережение и водоподготовка. 2005. Т. 37. № 5. С. 25–27.

139. 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.

140. Tzotzi Ch., Pahiadaki T., Yiantsios S.G., Karabelas A.J., Andritsos N. A study of CaCO₃ scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes. // Journal of membrane science. 2007. V. 296. P. 171.

141. 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.

142. Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. Химические свойства неорганических соединений. М.: Наука, 2000, 361 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



125047, Москва, Миусская пл., д.9, стр.5

ОГРН 1107746392918

ИНН/КПП 7707725653/770701001

BINACOR-CHT@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «БИНАКОР-ХТ»

Аверина Ю.М.

«29» _____ 2017

АКТ

испытаний результатов диссертационной работы Кекина

Настоящим актом подтверждается проведение испытаний способа определения эффективной концентрации антискаланта, направленного на подавление процесса кристаллизации малорастворимых солей в водных растворах, в период с 17.07.2017 по 21.08.2017 гг.. Доза антискаланта, равная 0,54 мг/л рассчитывалась с учетом 5-кратной степени концентрирования раствора, исходя из времени пребывания потока водного технологического раствора (0.8 мин) в мембранных блоках.

Отмечается целесообразность использования технологических решений, представленных в диссертационной работе Кекина П.А. позволяющих обеспечивать качество процесса водоподготовки при снижении экологической нагрузки на 30-35% за счет уменьшения расхода антискаланта.

Члены комиссии:

- 1.Меньшиков В. В., профессор, д.т.н.
- 2.Курбатов А. Ю., научный сотрудник, к.т.н.
- 3.Зверева О.В., зав. лабораторией

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ

Директор по промышленной технологии

АО «НИУИФ»

кандидат технических наук

А.М. Норов

» сентября 2017 г.

**АКТ**

о проведении испытаний методики определения эффективной концентрации антискаланта в процессе водоподготовки в мембранных системах обратного осмоса сернокислотного производства

Мы, нижеподписавшиеся представители комиссии от АО «НИУИФ»:

-Соколов В.В., к.т.н., начальник отдела качества и сертификации

-Грабун Е.М., зам. начальника отдела серной кислоты

от РХТУ им. Менделеева:

-Почиталкина И.А., к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

-Кекин П.А., аспирант кафедры технологии неорганических веществ

составили настоящий акт о том, что в лаборатории отдела качества и сертификации АО «НИУИФ» в сентябре 2017 года проведена апробация методики определения эффективной концентрации антискаланта, разработанной при непосредственном участии аспиранта кафедры технологии неорганических веществ РХТУ им. Менделеева Кекина Павла Александровича.

По результатам апробации методики определения эффективной концентрации антискаланта комиссия установила:

1. Предложенная методика (метод динамического светорассеяния) позволяет установить значение индукционного периода в процессе кристаллизации труднорастворимых солей в технологических растворах при водоподготовке в мембранных системах установок обратного осмоса.
2. Применение данной методики для определения эффективной концентрации антискаланта (ингибитора кристаллизации солей жесткости) позволит избежать передозировки дорогостоящего реагента при подготовке питательной воды в производстве серной кислоты и снизить расход антискаланта на 20-30%.

На основании результатов проведенных испытаний комиссия рекомендует методику определения эффективной концентрации антискаланта к внедрению на предприятиях отрасли.

От Научно-исследовательского института по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова (АО «НИУИФ»):

Начальник отдела качества и сертификации  Соколов В.В.

Зам. начальника отдела серной кислоты  Грабун Е.М.

от РХТУ им. Менделеева:

Доцент кафедры ТНВ  Почиталкина И.А.

Аспирант кафедры ТНВ  Кекин П.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ В