

Сыдыков Ж.Д., Самбаева Д.А., Толоконникова Л.И., Маймеков З.К.

ОБРАЗОВАНИЕ АРАГОНИТА И КАЛЬЦИТА В СИСТЕМЕ $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-ВОЗДУХ}$ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ РАСТВОРА

УДК: 66.063.61(575.2)(04)

В научной литературе [1-7] приводятся данные по изучению процесса образования твердых отложений в водных растворах гидроксида кальция с участием газовой фазы. В работе [1] указывается, что основными компонентами твердых отложений являются карбонаты, которые кристаллизуются более, чем в 40 модификациях. В основной массе отложений содержится 60-80% карбоната кальция с незначительной долей примесей силикатных, сульфатных и карбонатных солей железа, алюминия и магния. При этом структура отложений зависит от концентрации ионов в растворе, температуры, давления скорости процесса кристаллизации отдельных фаз. Изучение неоднородности строения отложений показало, что кристаллы карбоната кальция могут быть представлены основной модификацией – кальцитом и арагонитом и промежуточной – ватеритом и μ -карбонатом.

Наибольший интерес представляет основная модификация карбоната кальция – арагонит, растущий в игольчатой форме и способствующий образованию отложений саморазрушающими свойствами [2].

Искусственный арагонит, согласно [3,4], можно получить при атмосферном давлении и нагревании путем смешивания растворов хлористого или азотнокислого кальция карбонатом натрия или калия. При этом приводятся различные температуры образования арагонита от 30° до 100°С.

На образование полиморфной модификации карбоната кальция существенное влияние оказывает рН раствора. Авторы работы [5] считают, что при незначительном содержании свободного диоксида углерода в растворе ($K_p=0,3$) и при нагревании его до 100°С образуется только кальцит, а при незначительной концентрации газа ($K_p=1,54$) выделяется только арагонит. По данным [6], осаждение карбоната кальция из пересыщенных водных растворов в пределах температуры 25-80°С и рН=8-9 происходит только в форме кальцита. Авторам работы [7] в слабодиссоциированной и нейтральной среде (рН=5,3-7,5) при минимальных давлениях и перепадах температур не удалось получить арагонитовой фазы; образование арагонита наблюдалось только в щелочной среде (рН=8,3-8,8).

Исходя из вышеизложенного можно считать, что температура и рН раствора являются необходимыми, но не недостаточными факторами образования арагонита. Наряду с вышеперечисленными факторами на процессы образования арагонита и

кальцита существенное влияние оказывает и минерализация раствора.

С целью выявления условий образования арагонита при пропускании газозвудушных потоков через водные растворы гидроксида кальция в присутствии минеральных добавок изучена система $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ – минеральные добавки. Сначала были определены равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системах (I) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-MgCl}_2$, (II) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-MgSO}_4$ при $P=0,1$ МПа, $T=330\text{-}380$ К (табл.1).

В пределах изменения указанных выше исходных составов системы и рабочих параметров были изучены изменения свойств системы на основе определения следующих термодинамических характеристик [8]: удельный объем ($V, \text{м}^3/\text{кг}$); энтропия ($S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$); полная энтальпия ($I, \text{кДж}/\text{кг}$); полная внутренняя энергия ($U, \text{кДж}/\text{кг}$); число молей ($\mu, \text{моль}/\text{кг}$); удельная теплоемкость (равновесная) ($C_p', \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$); молярная масса газовой фазы ($M_{Mq}, \text{г}/\text{моль}$); газовая постоянная ($Rq, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$); теплоемкость газовой фазы (равновесная) ($C_p'q, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$); коэффициент динамической вязкости ($\mu, \text{Па}\cdot\text{с}$); коэффициент теплопроводности ($Lt, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$); полная теплопроводность ($Lt', \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$); число Прандтля (равновесное) (Pr'); массовая доля конденсированных фаз (z) (табл.2-3).

Из полученных термодинамических данных (табл.1 -3) видно, что в системах при указанных режимных параметрах имеет место образование конденсированной фазы типа $\text{MgCO}_3(\text{с})$ и $\text{CaCO}_3(\text{с})$ ($I<0, U<0$) различной сингонии. Поэтому с целью подтверждения расчетно-равновесных данных были проведены эксперименты при атмосферном давлении в термостатированных сосудах с постоянным объемом исходного раствора гидроксида кальция (500 мл). Диоксид углерода подавался в систему из баллона. Воздух, содержащий 0,13% CO_2 поступал в систему с помощью компрессора. Скорость подачи газозвудушной смеси фиксировалась ротаметрами. Такие величины, как температура, скорость пропускания и соотношение диоксида углерода и воздуха в газовой смеси, состав и количество минеральных добавок, а также рН раствора изменялись.

Твердые фазы, образующиеся в системе, отфильтровывали и сушили до постоянного веса. Данные о фазовом составе образующихся в системе осадков получены с помощью рентгенографии. Съемку проводили на рентгеновской установке ДРОН-2 с медным излучением при напряжении 26 кВ и силе тока 18 мА. Регистрацию осуществляли с помощью сцинтилляционного самописца КСП-4.

Таблица 1

Равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системах:

(I) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-MgCl}_2$ (2:1:2:1), (II) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-MgSO}_4$ при $P=0,1$ МПа, $T=330\text{-}380$ К. Составы, моль/кг:
(I) Ca-4,499; O-33,397; H-27,5; C-7,674; Mg-1,75; Cl-13,501. (II) Ca-4,499; O-38,936; H-27,5; C-7,574; Mg-1,385; S-1,385

Составы компонентов системы	Равновесные концентрации компонентов, моль/кг						
	Температура, К						
	330	335	340	345	350	355	360
(I)							
H ₂	0,1839E-4	-	0,252E-11	0,1098E-	-	-	-
H ₂ O	13,75	13,75	13,75	11	13,75	13,75	13,75
HCl	0,2929E-3	0,3265E-3	0,3628E-3	13,75	0,444E-3	0,4891E-3	0,5373E-3
CO	0,1967E-9	-	-	0,4019E-3	-	-	-
CO ₂	3,0752	3,0752	3,0751	-	3,0751	3,0751	3,0751
CH ₄	0,7405E-6	-	-	3,0751	-	-	-
MgCO ₃ (c)	1,7505	1,7505	1,7505	-	1,7505	1,7505	1,7505
CaCl ₂ (c)	1,7504	1,7503	1,7503	1,7505	1,7503	1,7503	1,7503
CaCO ₃ (c)	2,7484	2,7484	2,7484	1,7503	2,7484	2,7484	2,7484
Cl ₂	-	0,1028E-8	-	2,7484	-	-	-
O ₂	-	0,2364E-11	-	-	-	-	-
(II)							
H ₂	0,3963E-5	-	-	0,5958E-	0,1119E-	-	-
H ₂ O	13,75	13,75	13,75	11	9	13,75	13,75
H ₂ S	0,1074E-4	-	-	13,75	13,75	-	-
CO	0,4237E-10	-	-	-	-	-	-
CO ₂	3,0753	3,0753	3,0753	-	-	3,0753	3,0753
CO ₂	0,1596E-8	-	-	3,0753	3,0753	-	-
CH ₄	0,3853E-10	-	-	-	-	-	-
COS	1,3847	1,3847	1,3847	-	-	1,3847	1,3847
MgCO ₃ (c)	1,3847	1,3847	1,3847	1,3847	1,3847	1,3847	1,3847
CaSO ₄ (c)	3,1141	3,114	3,114	1,3847	1,3847	3,114	3,114
CaCO ₃ (c)	-	-	0,1248E-8	3,114	3,114	0,6779E-9	-
O ₂	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 2

Изменение свойств системы: $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-MgSO}_4$
при $P=0,1$ МПа, $T=330\text{-}360$ К, $\mu=22,709$ моль/кг, $MMq=22,7664$ г/моль, $Rq=365,203$ Дж/(кг·К), $z=0,6169$

Наименование параметров	$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-MgSO}_4$ (2:1:2:1), моль/кг: Ca-4,499; O-38,936; H-27,5; C-7,574; Mg-1,385; S-1,385						
	Температура, К						
	330	335	340	345	350	355	360
$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	46,1648	46,8643	47,5638	48,2632	48,9627	49,6622	50,3616
$S, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	3,95577	3,97262	3,9893	4,00582	4,02217	4,03837	4,0544
$I, \text{ кДж}/\text{кг}$	-11761,7	-11756,1	-11750,4	-11744,8	-11739,1	-11733,4	-11727,7
$U, \text{ кДж}/\text{кг}$	-11766,1	-11761,2	-11756,3	-11751,3	-11746,3	-11741,3	-11736,3
$C_p \cdot 10^4, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	11178	11233	11286	11339,3	11390,8	11441,3	11490,7
$Mu \cdot 10^5, \text{ Па} \cdot \text{с}$	1,23	1,25	1,27	1,29	1,31	1,33	1,35
$Lt' \cdot 10^5, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	2717,85	2766,82	2816,06	2865,56	2915,3	2965,28	3015,49
$Pr' \cdot 10^3$	686,397	686,386	686,369	686,348	686,325	686,3	686,273

Таблица 3

Изменение свойств системы: $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-MgCl}_2$ при $P=0,1$ МПа,
 $T=330\text{-}360$ К, $\mu=23,0748$ моль/кг, $MMq=22,7665$ г/моль, $Rq=365,202$ Дж/(кг·К), $z=0,6169$

Наименование параметров	$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-MgCl}_2$ (2:1:2:1), моль/кг: Ca-4,499; O-33,397; H-27,5; C-7,574; Mg-1,75; Cl-13,501						
	Температура, К						
	330	335	340	345	350	355	360
$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	46,1648	46,8643	47,5638	48,2632	48,9627	49,6622	50,3616
$S, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	3,98591	4,00244	4,01879	4,03496	4,05097	4,0668	4,08248
$I, \text{ кДж}/\text{кг}$	-11128,4	-1122,9	-11117,4	-11111,9	-11106,3	-11100,7	-11095,1
$U, \text{ кДж}/\text{кг}$	-11132,9	-11128,1	-11123,3	-11118,4	-11113,6	-11108,7	-11103,8
$C_p \cdot 10^4, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	15187	11014,9	15239,3	15266,3	15293,8	15321,7	15350
$Mu \cdot 10^5, \text{ Па} \cdot \text{с}$	1,23	1,25	1,27	1,29	1,31	1,33	1,35
$Lt' \cdot 10^5, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	2722,3	2766,79	2816,03	2865,52	2915,26	2965,23	3015,44
$Pr' \cdot 10^3$	685,283	686,384	686,366	686,345	686,322	686,297	686,27

Pr'·10 ³							
---------------------	--	--	--	--	--	--	--

Рентгеновский метод основан на определении межплоскостных расстояний и интенсивности отражения различными плоскостями в кристалле. При известных длинах волн рентгеновского излучения и фиксированных углах отражения по уравнению Вульфа-Брегга определяли значения максимальных расстояний исследуемых соединений. Идентификацию проводили путем сравнения с эталонами арагонита и кальцита по (ASTM). Чувствительность данного метода составляет 5-10%.

При изучении системы Ca(OH)₂ – H₂O – минеральные добавки – CO₂ – воздух в качестве минеральных добавок использовали KCl (х.ч.), Na₂SO₄ · 10H₂O (ч), K₂SO₄ (х.ч.), MgSO₄·7H₂O (ч), MgCl₂·6H₂O (ч), MgO (фармак.) см.табл. 3 и 4. Исследования проводили в интервалах изменения температур растворов от 40° до 80°С и при различных соотношениях минеральных добавок к гидроксиду кальция (от 5 до 25).

Таблица 4

Влияние условий проведения эксперимента на образование модификаций карбоната кальция в системе Ca(OH)₂-H₂O-CO₂-MgSO₄

Ca(OH) ₂ , моль/ кг H ₂ O	Опытные параметры эксперимента						Фазовый состав осадка
	рН раствора		Темпе- ратура, °С	Скорость пропус- кания газа м ³ /час	Расход газа, м ³ /500 мл	Состав газо- воздушной смеси, СО ₂ :воздух	
	нач.	кон.					
0,01	10.60	6.49	80	0,004	0,002	1:0	Кальцит
0,02	10.30	6.34	80	0,004	0,002	1:0	Кальцит
0,02	10.80	6.60	80	0,004	0,002	1:1	Кальцит
0,02	11.76	6.41	40	0,004	0,0013	1:0	Кальцит
0,02	11.40	6.57	60	0,004	0,0013	1:0	Кальцит
0,02	10.80	7.27	80	0,004	0,0013	1:0	Кальцит
0,02	10.60	10.27	90	0,004	0,0013	1:0	Кальцит
0,02	11.40	6.40	60	0,028	0,0023	1:0	Кальцит
0,02	11.40	6.63	60	0,015	0,0012	1:0	Кальцит
0,02	11.40	11.24	60	0,004	0,0003	1:0	Кальцит
0,02	11.40	11.25	60	0,002	0,0002	1:0	Кальцит
0,02	11.40	7.45	60	0,015	0,0018	1:0	Кальцит
0,02	11.40	10.40	60	0,015	0,0014	1:0	Кальцит
0,02	11.40	10.90	60	0,015	0,0010	1:0	Кальцит
0,02	11.40	6.99	60	0,028	0,0023	1:0,5	Кальцит
0,02	11.40	7.85	60	0,028	0,0023	1:1	Кальцит
0,02	11.40	7.47	60	0,015	0,0012	1:1	Кальцит
0,02	11.40	7.88	60	0,015	0,0012	1:2	Кальцит
0,02	11.40	10.50	60	0,015	0,0012	1:3	Кальцит
0,02	11.40	6.70	60	0,004	0,00130,00	1:4	Кальцит
0,02	11.40	7.75	80	0,004	13	1:4	Кальцит

Таблица 5

Влияние минеральных добавок на образование модификаций карбоната кальция в системе Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ -MgCl₂ (Ca(OH)₂ -0,02моль/кг H₂O, скорость пропускания газа 0,004 м³/час, объем раствора 500 мл)

Минеральные добавки	Условия проведения эксперимента			Фазовый состав осад- ка
	Соотношение Ca(OH) ₂ : минеральная добавка	Температура, °С	Состав газовойоздушной смеси, СО ₂ :воздух	
KCl	1:0,5	60	1:1	Кальцит
	1:1	60	1:1	
	1:5	60	1:1	
	1:25	60	1:1	
	1:0,5	80	1:1	Кальцит
	1:1	80	1:1	
	1:5	80	1:1	
	1:25	80	1:1	
	1:0,5	80	1:0	Кальцит
	1:1	80	1:0	
	1:5	80	1:0	
	1:25	80	1:0	
	1:25	80	1:0	

K ₂ SO ₄	1:5	60	1:0	Кальцит
	1:10	60	1:0	Кальцит
	1:5	80	1:0	Кальцит
	1:10	80	1:0	Кальцит, арагонит
	1:5	80	1:1	Кальцит
	1:10	80	1:1	Кальцит, арагонит
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	1:1	60	1:0	Кальцит
	1:5	60	1:0	Кальцит
	1:1	80	1:0	Кальцит
	1:5	80	1:0	Кальцит, арагонит
	1:1	80	1:1	Кальцит
	1:5	80	1:1	Кальцит, арагонит
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1:1	80	1:0	Кальцит, арагонит
	1:5	80	1:0	Арагонит, кальцит
	1:1	80	1:1	Кальцит, арагонит
	1:5	80	1:1	Арагонит, кальцит
MgC _l ₂ ·6H ₂ O	1:5	60	1:0	Кальцит, арагонит
	1:10	60	1:0	Арагонит, кальцит
	1:1	80	1:0	Кальцит, арагонит
	1:5	80	1:0	Арагонит, кальцит
	1:10	80	1:0	Кальцит, арагонит
	1:1	80	1:1	Арагонит, кальцит
	1:5	80	1:1	Кальцит, арагонит
	1:5	80	1:0	Арагонит, кальцит
	1:10	80	1:1	Арагонит, кальцит
MgO	1:5	80	1:0	Аморфная структура
	1:5	80	1:1	Аморфная структура

Анализ данных табл.4 показывает, что увеличение температуры раствора в системе от 40° до 90°С приводит к замедлению процесса образования осадка, что вероятно, связано с отрицательной растворимостью диоксида углерода и не сказывается на изменении фазового состава карбоната кальция, представленного в основном в форме кальцита.

В изотермическом режиме скорость образования карбоната кальция находится в зависимости от скорости пропускания газовой смеси или диоксида углерода. Изменение скорости пропускания газа от 0,028 до 0,002 м³/час (при расходе диоксида углерода от 0,0002 до 0,0023 м³) не привело к образованию арагонита в системе.

Изменение состава газовой смеси (СО₂ : воздух =1:0, 1:1, 1:3, 1:4) давало образование карбоната кальция в форме кальцита. Образование карбоната кальция происходит в щелочной области независимо от температуры, скорости пропускания и состава газовой смеси.

Во всех случаях анализ образующихся осадков показал наличие основных линий, характерных для кальцита. Наличие на рентгенограммах линии (d=2,49; J=23), близкой по значению к линии арагонита (d=2,481; J=33), обнаружено при анализе осадков, полученных при 80°С и скорости пропускания газа 0,004 м³/час. Это указывает на возможности появления арагонита в данном режиме, но при наличии дополнительных условий, одним из которых является присутствие в системе минеральных добавок (табл.2.).

Добавка хлорида калия к раствору, содержащему гидроксида кальция, в соотношении Са(ОН)₂ : КСl от (1:0,5) до (1:25), изменение температуры раствора от 40° до 80°С, пропускание через систему газовой смеси различного состава не приводит к появлению арагонита в твердой фазе. Стабильной твердой фазой здесь, как и при добавлении хлорида натрия, является кальцит.

Добавка сульфатов калия и натрия в систему в соотношении от (1:0,5) до (1:10) при тех же условиях указывает, что кальцит по-прежнему является основной фазой. Однако следует отметить, что при 80°С и наличии более, чем пятикратного количества сульфатов калия или натрия по отношению к гидроксиду кальция твердая фаза состоит из смеси кальцита и арагонита, но со значительным преобладанием кальцита.

Использование в качестве минеральных добавок, сульфата и хлорида магния позволило выделить из растворов твердые фазы, преобладающим компонентом которых является арагонит. Присутствие в растворе солей магния более чем в пятикратном количестве по отношению к гидроксиду кальция приводит к увеличению доли арагонита до 80-90% в смеси твердых фаз, выделяемых из растворов. Обработка растворов, как диоксидом углерода, так и газовой смесью не оказывает существенного влияния на изменение фазового состава образующихся твердых фаз.

Согласно существующим теориям образования, роста и структуры накипеобразующихся отложений

решающее влияние на процесс кристаллизации оказывает пересыщение жидкостей, при этом скорость процесса кристаллизации определяется концентрацией ионов и частиц веществ, температурой растворов. С учетом того, что устойчивость пересыщенных растворов увеличивается с повышением степени гидратации, можно объяснить зародышеобразующее действие некоторых примесей, которые, связывая молекулы воды, снижают гидратацию ионов, а значит, и устойчивость пересыщенных растворов, вызывая их кристаллизацию.

Вероятно, для кристаллизации карбоната кальция в форме арагонита необходимо присутствие в системе таких примесей, которые обладают сходной структурой, т.е. ромбической сингонией. В этом случае они играют роль затравок в пересыщенном растворе, формируя образование кристаллов карбоната

кальция по собственному типу, т.е. в форме арагонита.

Литература:

1. Юбельт Р. Определитель минералов-М: Мир,1978
2. Богорош А.Т. Возможности управления свойствами кристаллических отложений и их прогнозирования- Киев,1978
3. MacDonald J.E. Amer.Mineralogist-1956-N 41-p.9-10, 744
4. Gmellin Handbuch Der.anorganischen Chemie, 8, Auflage,Calcium, Teil-B-Lieferung 3, System -1961-number 28.
5. Тебенихин Е.Ф., Гусев Б.Г. Обработка воды магнитным полем в теплоэнергетике- М: Энергия,1970
2. Kyla A.G. Coloids and surface -1993- 53-N3-4- p.241-255.
3. Королев Д.Ф., Погодин Ю.В. –Журнал кристаллографии- Москва,1970-т.15- №3
4. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов- Москва: Наука,1982.