

Поликуров Прохор Игоревич, студент,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Боева Анна Владимировна, студентка,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Самохин Николай Андреевич, студент,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА НАТРИЯ
THE STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF CALCIUM
SULFATE IN THE PRESENCE OF SODIUM CHLORIDE.**

Аннотация: В данной статье были проанализированы кинетические зависимости процесса кристаллизации сульфата кальция из четырёхкратно пересыщенного раствора в присутствии хлорида натрия концентрацией 300 г/л при постоянной температуре 30 °С, проведена статистическая обработка, а также изучена твёрдая фаза, выделившаяся в ходе проведённых экспериментов.

Abstract: In this article, the kinetic dependences of the crystallization process of calcium sulfate in their fourfold supersaturated solution in the presence of sodium chloride with a concentration of 300 g/l at a constant temperature of 30 °C were analyzed, static treatment was performed, and the solid phase released during the experiments was studied.

Ключевые слова: кристаллизация; сульфат кальция; хлорид натрия; кинетика кристаллизации; период индукции.

Keywords: crystallization; calcium sulfate; sodium chloride; crystallization kinetics; induction. period.

Введение

Исследование процесса кристаллизации соединений ограниченной растворимости не теряет своей актуальности. Выявление наиболее значимых факторов, влияющих на закономерности протекания процесса имеют важное значение для современной науки и промышленности, поскольку дают возможность осуществления управляемой кристаллизации, включая отдельные стадии процесса и характеристики образующихся осадков.

Сульфат кальция, карбонаты кальция и магния являются наиболее распространёнными инкрустирующими компонентами, присутствующими во многих промышленных водах, а также растворах на их основе. Отложения этих солей снижают эффективность работы аппаратов, повышают затраты на эксплуатацию, а также риски выхода аппарата из строя.

Целью настоящего исследования являлось изучение кинетики кристаллизации сульфата кальция в присутствии индифферентного электролита NaCl.

Задачи работы заключались в получении кинетических кривых кристаллизации CaSO₄ по результатам химического анализа модельных растворов на содержание Ca²⁺ комплексонометрическим методом, статистической обработке полученных данных трёх параллельных опытов и анализа твёрдой фазы методом сканирующей электронной микроскопии.

Объектами исследования являлись: 1 – модельные растворы, соответствующие четырёхкратному пересыщению по CaSO₄, получаемые сливанием эквивалентных объемов рабочих растворов (CaCl₂ и Na₂SO₄) заданной концентрации, приготовленных на фоне NaCl, 2 – осадки CaSO₄.



Экспериментальная часть

Реактивы

CaCl_2 (имп, ЛенРеактив, CAS № 10043-52-4), Na_2SO_4 (х.ч., ЛенРеактив, ГОСТ 4166-76), NaCl (х.ч., РЕАХИМ, ГОСТ 4233-77), трилон Б (Стандарт-титр, ЭКРОСХИМ, ТУ 2642-001-56278322-2008), лабораторная дистиллированная вода, индикатор эриохром чёрный Т (ч.д.а., ЛенРеактив, ТУ 6-09-1760-87), аммиак водный NH_4OH (ч.д.а., Сигма Тек, ГОСТ 3760-79).

Рабочие растворы: CaCl_2 0,06 М с концентрацией NaCl 300 г/л и Na_2SO_4 0,06 М с концентрацией NaCl 300 г/л, трилон Б концентрацией 0,025 М, приготовленные на лабораторной дистиллированной воде 6 мкСм/см.

Результаты:

Из пересыщенной системы периодически отбирались аликвоты объемом 1 мл и подвергались титрованию трилоном Б.

В ходе трёх параллельных экспериментов были получены кинетические зависимости концентрации ионов кальция от времени и от десятичного логарифма времени, а также проведена статистическая обработка кинетической кривой $C(\text{Ca}^{2+}) = f(\lg t)$ (рис.1). Равновесная концентрация составила 0,0389 М, что в 2,5 раза превышает растворимость сульфата кальция $P_{\text{CaSO}_4} = 0,0154$ М [1] при данных условиях, в отсутствие NaCl . Равновесная концентрация ионов кальция, полученная при использовании уравнения Дебая-Хюккеля, при таких же условиях: ионной силе $I = 5,49$ при 30 °С, в соответствии со статьёй [2] составляет 0,034 М. Отличие между данными (14%) может быть вызвано различными погрешностями экспериментов, но сходство присутствует, что подтверждает достоверность полученных данных.

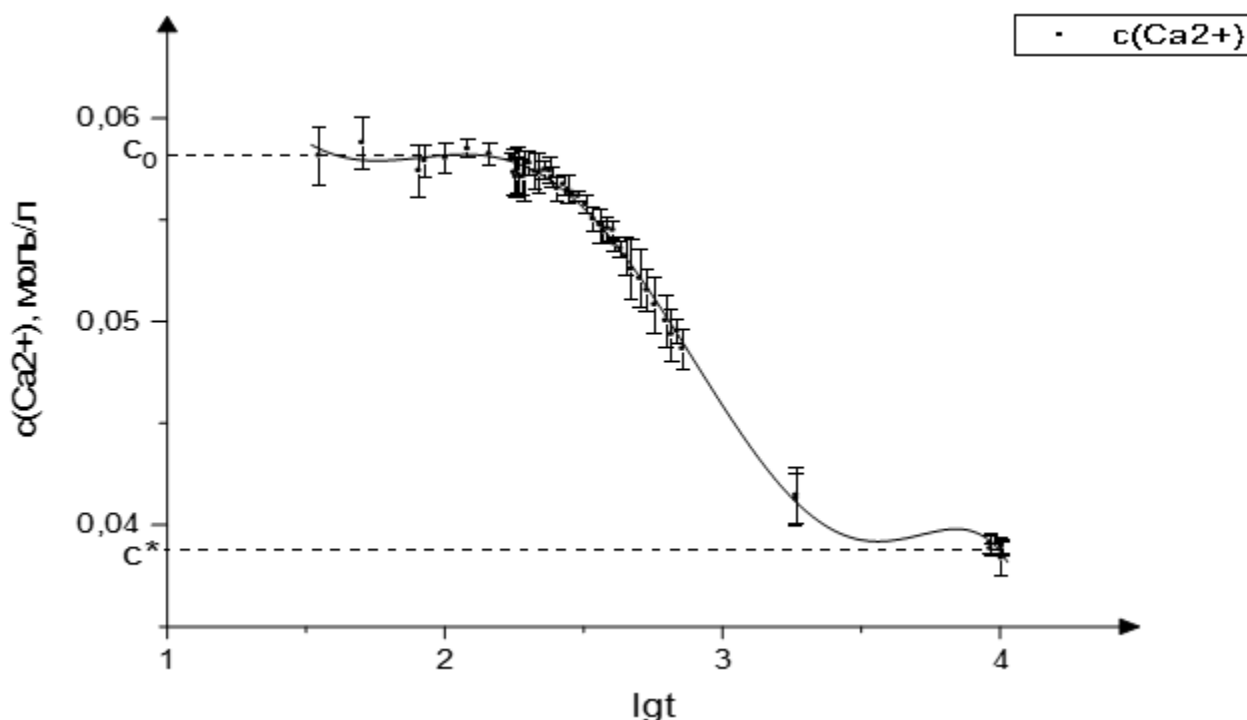


Рис. 1 – кинетическая кривая кристаллизации CaSO_4 от десятичного логарифма времени.



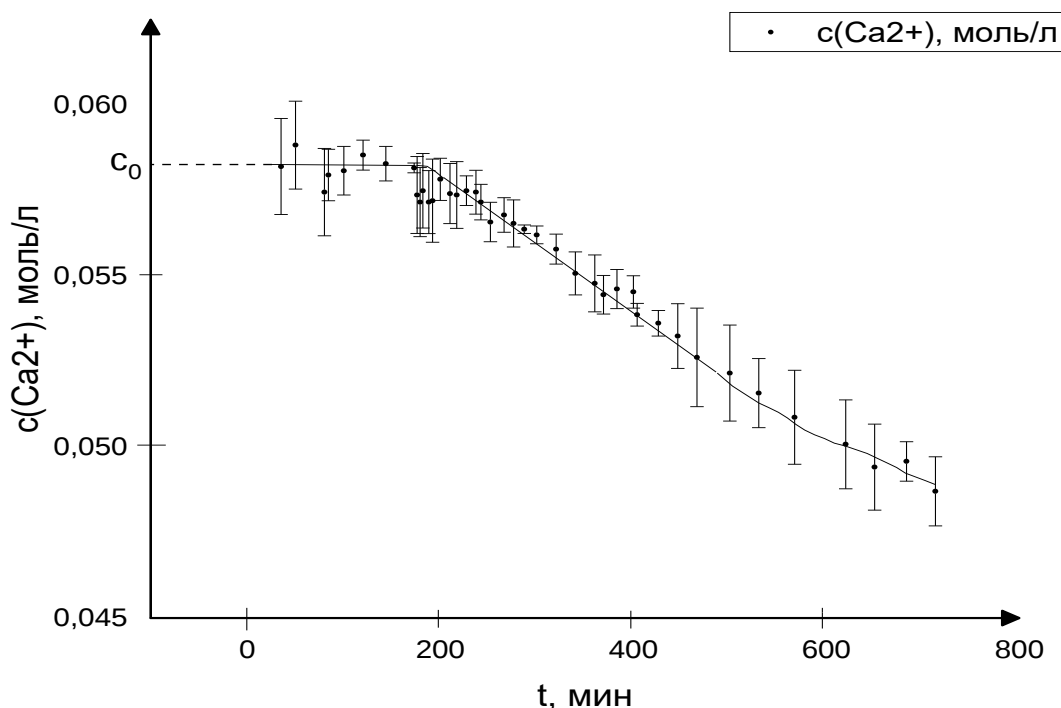


Рис. 2 – кинетическая кривая кристаллизации 4X CaSO₄ от времени.

Период индукции 4X пересыщенного раствора CaSO₄ в присутствии NaCl в количестве 300 г/л составил 173 мин, период индукции холостого 4X пересыщенного раствора CaSO₄ с фоновым количеством NaCl составляет примерно 40 мин [3], таким образом получается, что продолжительность периода индукции увеличилась в более чем 4 раза, по сравнению с холостым раствором.

Осажденная фаза представляет собой небольшие кристаллы сульфата кальция. Их размер меньше, чем размер кристаллов в холостом растворе, чего и следовало ожидать, так как под влиянием ионной силы равновесная концентрация увеличивается, что негативно сказывается на росте кристаллов:

Ионная сила I понижает коэффициент активности γ , который, в свою очередь, понижает активность a растворённого вещества и повышает растворимость S .

Для малорастворимых соединений:

$$K_s = m_+^{\vartheta_+} \cdot m_-^{\vartheta_-} \cdot \gamma_+^{\vartheta_+} \cdot \gamma_-^{\vartheta_-} \quad (1)$$

$$K_s = S^{\vartheta_+} \cdot S^{\vartheta_-} \cdot \gamma_{\pm}^{\vartheta} = S^{\vartheta} \cdot \gamma_{\pm}^{\vartheta} \quad (2)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\vartheta_+} \cdot \gamma_-^{\vartheta_-})^{\frac{1}{\vartheta}} \Rightarrow \gamma_{\pm}^{\vartheta} = \gamma_+^{\vartheta_+} \cdot \gamma_-^{\vartheta_-} \quad (3)$$

$$\vartheta = \vartheta_+ + \vartheta_- \quad (4)$$

$K_s = \text{const}$ при $T = \text{const}$

$$S = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \cdot \sqrt[\vartheta]{K_s} \quad (5)$$

Первое приближение Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I} \Rightarrow I \uparrow, \gamma_{\pm} \downarrow, S \uparrow \quad (6)$$

Явления сокристаллизации CaSO₄ и NaCl в растворе в ходе проведения экспериментов не наблюдалось по причине того, что раствор не был пересыщен по хлориду натрия, но после



высушивания осадка на воздухе при комнатной температуре кристаллы хлорида натрия неминуемо выделяются, поэтому на снимках среди игольчатых кристаллов сульфата кальция с ромбической кристаллической решёткой наблюдаются и вкрапления кристаллов хлорида натрия с кубической кристаллической решёткой (рис. 3).

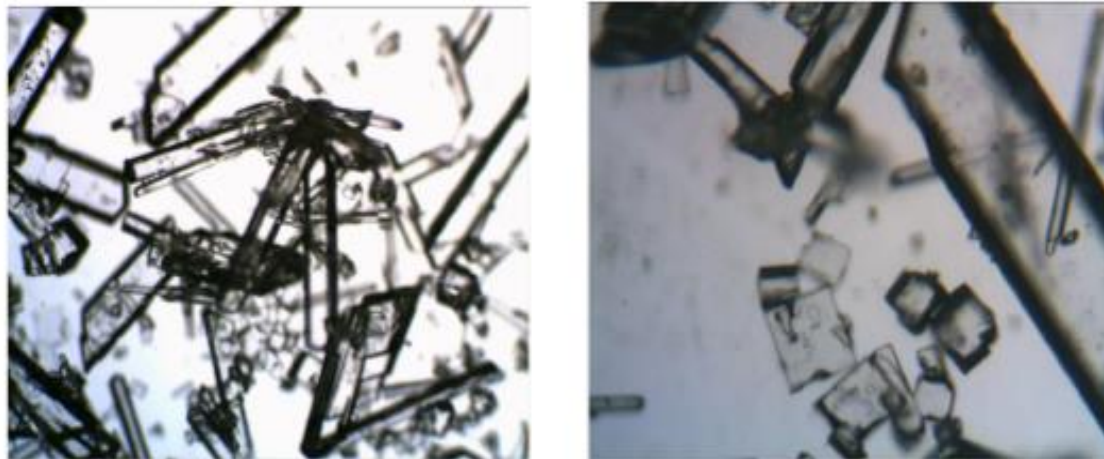


Рис. 3 – снимки кристаллов с микроскопа 4X приближение и 16X приближение.

Заключение

Присутствие индифферентного электролита NaCl приводит к увеличению периода индукции сульфата кальция и равновесной концентрации, стабилизирующей пересыщенные растворы 4-кратности пересыщения. Увеличение периода индукции может быть объяснено изменением структуры сольватационной оболочки ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} из-за присутствия в растворе большого числа ионов Na^+ и Cl^- , по этой же причине возможно образование нейтральных комплексов, препятствующих образованию устойчивых зародышей.

Из вышесказанного следует, что кристаллизация солей жёсткости в растворах в которых присутствует индифферентный электролит протекает менее интенсивно, что может быть использовано для уменьшения инкрустации рабочих поверхностей аппаратов и не только.

По итогам анализа твёрдой фазы можно заключить, что происходит образование меньшего числа кристаллов меньшего размера из-за увеличения растворимости сульфата при добавлении к нему индифферентного электролита в качестве хлорида натрия, что так же будет положительно сказываться на работе оборудования, которое подвержено инкрустации.

Однако стоит учитывать, что при значительном упаривании раствора будут осаждаться кристаллы хлорида натрия, которые так же могут инкрустировать поверхности аппаратов. Однако благодаря высокой растворимости хлорида натрия в воде это не такая серьёзная проблема, в отличии от сульфата кальция.

Исследование направлено на достижение Цели 12: Ответственное потребление и производство.

Список литературы:

1. Ю.Ю. Лурье СПРАВОЧНИК ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. – третье изд. – Москва: Химия, 1967. – 300 с.
2. William L. Marshall and Ruth Slusher Thermodynamics of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Sodium Chloride Solutions // THERMODYNAMICS OF CALCIUM SULFATE DIHYDRATE. – Tennessee: 1966. – С. 4016-4027.



3. Коваленко А.Э., Почиталкина И.А. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ // Успехи в химии и химической технологии.. – 2020. – №4. – С. 49-50.

4. Конькова Т. В. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ: учебное пособие для ВУЗов / Т. В. Конькова, Е. Ю. Либерман.- М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. 240 с.

