

**В.В. Гончарук, В.А. Багрий, С.Ю. Баштан,
Р.Д. Чеботарева, А.В. Наниева**

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ОМАГНИЧЕННОЙ ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Изучено влияние парамагнитных ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} на кристаллизацию карбоната кальция. Существенных различий в форме кристаллов, полученных из омагниченной и неомагниченной воды в присутствии Fe^{2+} и Mn^{2+} , не установлено. Сделано предположение об ориентирующем влиянии на форму образующихся кристаллов карбоната кальция собственного магнитного поля исследуемых ионов.

Ключевые слова: кристаллизация карбоната кальция, влияние парамагнитных ионов.

Введение. Механизм влияния примесей железа в противонакипной обработке воды является одним из самых спорных вопросов. Одни авторы связывают эффект магнитной обработки с присутствием в воде ферромагнитных включений [1 – 4], другие [5] – считают наличие в воде ферромагнитных частиц (Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ и т. д.) необязательным. Рассмотрев на основе диаграммы Пурбе условия термодинамической стойкости гидроксидов железа, авторы [6] установили, что в реальных условиях присутствие в воде частиц магнетита и $\gamma-Fe_2O_3$ маловероятно. Согласно [7] эффект магнитной обработки обусловлен способностью коллоидного железа изменять форму макромолекул под действием магнитного поля. Этой точки зрения придерживаются и в [8]. Следует, однако, отметить, что изменение формы макромолекул – это довольно медленный процесс и вряд ли он успеет произойти за короткое (секунды и доли секунды) время магнитной обработки.

В работах [9, 10] показано, что введение в омагниченный раствор парамагнитных оксида азота, кислорода и радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-он-N-оксида (ТЕМПОН) способствует направленной кристаллизации карбоната кальция в виде игольчатого арагонита. Предположено, что движущей силой изменения формы кристаллов является ориентирующее действие парамагнитных веществ под влиянием магнитного поля. Поэтому целью нашей работы было выяснить, является ли это характерным только для изученных органических и газообразных парамагнетиков или же аналогичными свойствами обладают и парамагнитные ионы. В качестве таких ионов были выбраны Fe^{2+} и Mn^{2+} . Концентрация Fe^{2+} составляла 0,2; 0,4 и 0,6 мг/дм³, а Mn^{2+} – 0,4 мг/дм³.

© В.В. ГОНЧАРУК, В.А. БАГРИЙ, С.Ю. БАШТАН, Р.Д. ЧЕБОТАРЕВА, А.В. НАНИЕВА, 2011

Методика эксперимента. В ряде опытов к раствору, содержащему хлорид железа, добавляли в небольшом количестве торфовую вытяжку гуминовых кислот, образующих стойкие комплексы с железом. Присутствие последних, согласно [5], повышало степень очистки. Имитатом во всех случаях служил раствор, содержащий 5 мг-экв/дм³ CaCl₂ и 4 мг-экв/дм³ NaHCO₃. Значение pH приготовленного имитата составляло 8,4. Методика проведения опытов по омагничиванию растворов и анализу образованных осадков подробно описана в [9, 10].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны микрофотографии кристаллов карбоната кальция, образованных из неомагниченных и омагниченных растворов имитатов без добавок посторонних ионов. Как видно из рис. 1, б, осадки карбоната кальция, полученные из омагниченной воды, состоят в основном из игольчатых кристаллов арагонита, в то время как осадки, полученные без омагничивания (см. рис. 1, а), содержат в своем составе значительное количество лепесткообразных кристаллов, характерных для ватерита.

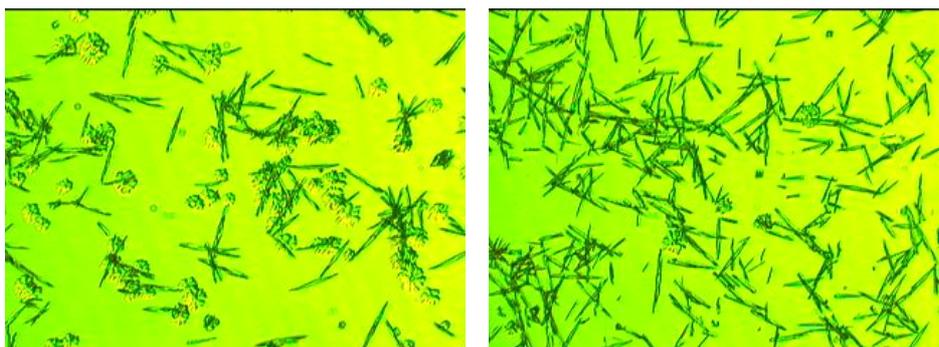


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов CaCO₃ (×140), полученных без омагничивания (а) и при магнитной обработке (б) кальциево-гидрокарбонатной воды в отсутствие посторонних ионов

Сравнение микрофотографий осадков карбоната кальция, полученных в присутствии примесей железа, показало, что их форма мало отличается как при изменении концентрации ионов железа, так и при наложении магнитного поля.

На рис. 2 показаны кристаллы карбоната кальция для концентрации Fe²⁺ 0,4 мг/дм³. Осадки, полученные из омагниченного раствора (см. рис. 2, б), состоят исключительно из игольчатых кристаллов арагонита. Без магнитной обработки осадки содержат (см. рис. 2, а), наряду с арагонитом, небольшие включения кубиков кальцита.

Аналогичная картина наблюдается и в растворе в присутствии ионов марганца (рис. 3). Малое отличие в форме кристаллов карбоната кальция, полученных в присутствии парамагнитных ионов из омагниченной и нео-

магниченной воды, свидетельствует, на наш взгляд, об ориентирующем действии самих парамагнитных ионов, имеющих собственный магнитный момент.

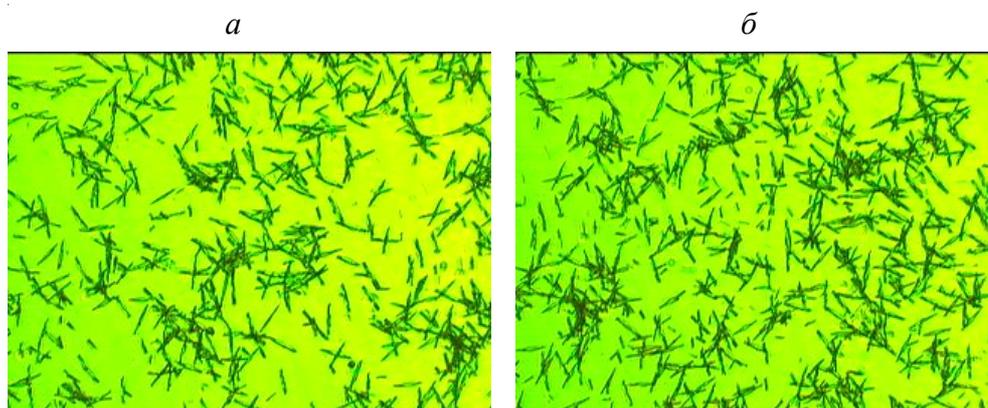


Рис. 2. Микрофотографии кристаллов CaCO_3 ($\times 140$), полученных без омагничивания (а) и при магнитной обработке (б) кальциево-гидрокарбонатной воды, содержащей $0,4 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe}^{2+}$

Аналогичная картина наблюдается и в растворе в присутствии ионов марганца (рис. 3). Малое отличие в форме кристаллов карбоната кальция, полученных в присутствии парамагнитных ионов из омагниченной и неомгниченной воды, свидетельствует, на наш взгляд, об ориентирующем действии самих парамагнитных ионов, имеющих собственный магнитный момент.

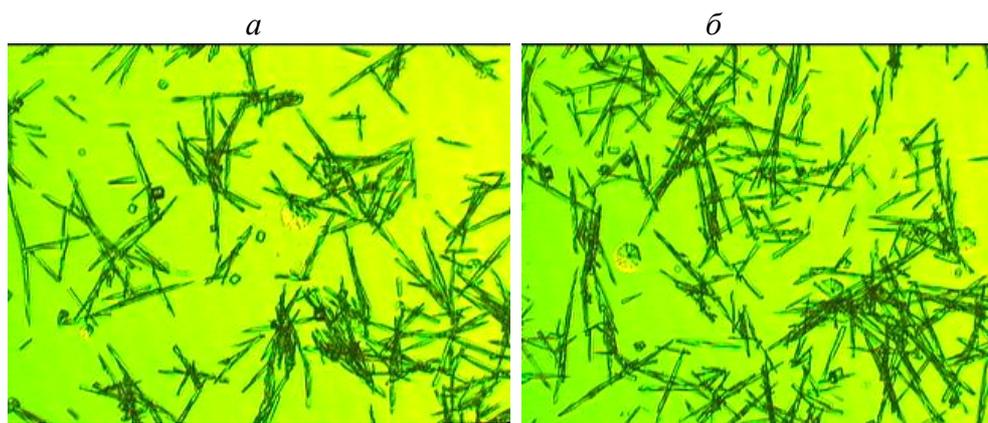


Рис. 3. Микрофотографии кристаллов CaCO_3 ($\times 140$), полученных без омагничивания (а) и при магнитной обработке (б) кальциево-гидрокарбонатной воды, содержащей $0,4 \text{ мг/дм}^3 \text{ Mn}^{2+}$

Процесс кристаллизации карбоната кальция в присутствии парамагнитных ионов можно представить себе следующим образом. При магнитной обработке вод, содержащих карбонат кальция, образуются также частицы карбонатов железа и марганца. Поскольку произведение растворимости (ПР) FeCO_3 и MnCO_3 меньше, чем CaCO_3 (соответственно $2,5 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-11}$ и $5 \cdot 10^{-9}$ [11]), карбонаты железа и марганца, согласно [12], будут выпадать в осадок раньше карбоната кальция. Образующиеся кристаллы FeCO_3 (сидерит) и MnCO_3 (родохрозит) служат затравками для кристаллизации основной массы карбоната кальция, заметно ускоряя этот процесс. Более глубокой очистке воды в присутствии парамагнитных ионов железа и марганца способствует и то обстоятельство, что сидерит и родохрозит, как и арагонит, кристаллизуются в форме игольчатых кристаллов, образуя рыхлые объемные осадки, легко поддающиеся удалению. Кроме карбонатов, при магнитной обработке могут образовываться гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ПР = $1 \cdot 10^{-15}$) и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (ПР = $2 \cdot 10^{-13}$). Не исключено, что в случае старения гидроксида железа его ядро может распаться с образованием ферромагнитных частиц, которые могут быть центрами кристаллизации карбоната кальция. Известно, однако, что старение коллоидов происходит довольно медленно [13] и только в стационарных аппаратах очистки воды. В кратковременных лабораторных опытах образование кристаллических структур не наблюдается.

Следует отметить, что в присутствии в растворе, содержащем $0,2 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe}^{2+}$, небольших количеств торфовой вытяжки гуминовых кислот карбонат кальция кристаллизуется из омагниченной и неомагниченной воды исключительно в виде кубических кристаллов кальцита (рис.4, а, б).

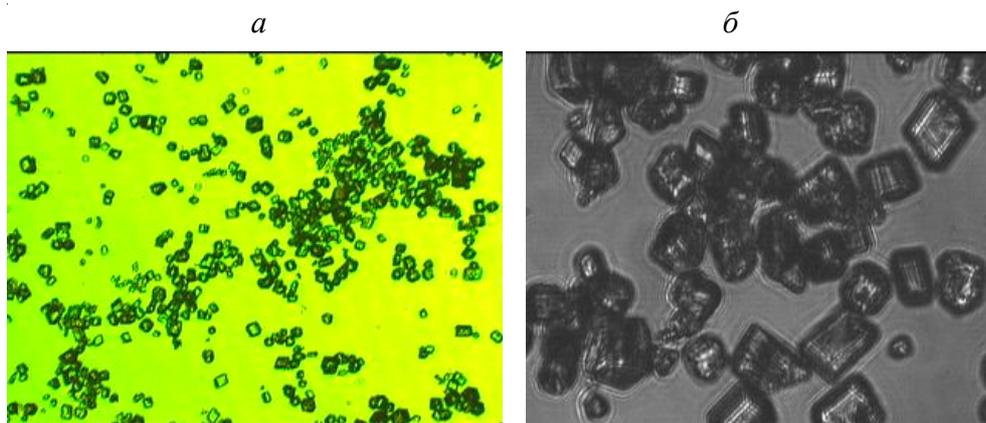


Рис. 4. Микрофотографии кристаллов CaCO_3 , образованных из омагниченной воды в присутствии в растворе $0,2 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe}^{2+}$ (а) ($\times 140$), а также смеси Fe^{2+} и торфовой вытяжки гуминовых кислот (б) ($\times 600$)

Из указанного рисунка видно, что добавки гуминовых кислот полностью нивелируют ориентирующее влияние магнитного поля и парамагнитных ионов. Это может быть связано с преобладанием сил химического взаимодействия над магнитными. Выше уже упоминалось, что гуминовые кислоты, имеющие разветвленную структуру, образуют с ионами железа прочные комплексы. Можно предположить, что такие же комплексы гуминовые кислоты образуют и с ионами кальция. Блокировка ионов кальция молекулами гуминовых кислот делает энергетически невыгодной их направленную кристаллизацию. В этих условиях наиболее вероятной формой кристаллов становится та, образование которой протекает с минимальной затратой энергии. Для карбоната кальция такой формой является кальцит – как наиболее стойкая из всех кристаллографических модификаций CaCO_3 .

Выводы. На основании изложенных данных можно заключить, что существенных различий в форме кристаллов карбоната кальция, полученных из омагниченной и неомагниченной воды в присутствии парамагнитных ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} , не установлено. Сделано предположение об ориентирующем влиянии на форму образующихся кристаллов карбоната кальция самих парамагнитных ионов, имеющих собственный магнитный момент. На примере гуминовых кислот показано, что при проведении противонакипной магнитной обработки необходимо учитывать возможность химического взаимодействия присутствующих в воде примесей с карбонатом кальция, которое может свести на нет результаты магнитной обработки.

Резюме. Вивчено вплив парамагнітних іонів Fe^{2+} і Mn^{2+} на кристалізацію карбонату кальцію. Істотних розходжень у формі кристалів, отриманих з омагніченої і неомагніченої води в присутності Fe^{2+} і Mn^{2+} , не встановлено. Висловлено припущення про орієнтуючий вплив на форму кристалів карбонату кальцію, що утворюються, власного магнітного поля досліджуваних іонів.

V.V. Goncharuk, V.A. Bagrii, S.Yu. Bashtan, R.D. Chebotareva, A.V. Nanieva

CRYSTALLIZATION OF CALCIUM CARBONATE IN MAGNETIZED WATER AT PRESENCE OF IRON AND MANGANESE IONS

Summary

Influence of paramagnetic ions Fe^{2+} and Mn^{2+} on crystallization of calcium carbonate is studied. It is not positioned essential distinctions in the form of

the crystals received from magnetized and no magnetized waters at presence of ions Fe^{2+} and Mn^{2+} . It is come out with the assumption of orienting influence on the form of formed crystals of calcium carbonate of own magnetic field of investigated ions.

1. *Миненко В.И.* Электромагнитная обработка воды в теплоэнергетике. – Харьков: Вища школа, 1981. – 97 с.
2. *Мартынова О.И., Гусев Е.А., Леонтьев Е.А.* //Успехи физ. наук. – 1969. – **98**, №1. – С.195 – 199.
3. *Тобенхин Е.Ф., Гусев Б.Т.* Обработка воды магнитным полем в теплоэнергетике. – М., 1979. – 120 с.
4. *Очков В.Ф.* //Энергосбережение и водоподготовка. – 2006. – №2. – С.18 – 23.
5. *Евдокимов В.Б., Манукян С.Д.* // Журн. физ. химии. – 1975. – **49**, № 3. – С. 569 – 578.
6. *Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем* //Сб. 2-го Всесоюз. совещ.– М.: Цветметинформация, 1971.– С.72 – 74.
7. *Евдокимов В.Б., Кравчинский А.П.* // Журн. физ. химии. – 1974. – № 48. – С. 1081 – 1086.
8. *Классен В.И.* Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1982. – 296 с.
9. *Гончарук В.В., Багрий В.А., Чеботарева Р.Д., Баштан С.Ю.* // Химия и технология воды. – 2006. – **28**, №3. – С. 311 – 314.
10. *Гончарук В.В., Багрий В.А., Чеботарева Р.Д., Баштан С.Ю.* // Там же. – 2009. – **31**, № 3. – С. 252 – 259.
11. *Справочник химика: В 6 т. – 2-е изд., перераб. и доп./ Под ред. Б.П. Никольского.* – Л.: Химия, 1965. – Т.4. – 920 с.
12. *Присяжнюк В.А.* //Водоснабж. и сан. техника. – 2003. – № 10. – С.26 – 30.
13. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов.– Киев: Наук. думка, 1972. –141с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 23.06.2010