

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ

В.В. Гончарук, В.А. Багрий, С.Ю. Баштан

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 29.12.2011 г.

Исследованы процессы кристаллизации и скорости осаждения карбоната кальция при наложении электрического и магнитного (магнитного и электрического) полей. Обнаружено явление превращения под влиянием магнитного поля электрохимически сформированных кристаллов кальцита в "снопообразные" кристаллы арагонита. Показано, что последующая после электрохимической магнитная обработка гидрокарбонатных растворов приводит к уменьшению числа и увеличению размеров отдельных кристаллов карбоната кальция, легко удаляющихся из раствора

Ключевые слова: карбонат кальция, кристаллизация, электрическое и магнитное поля.

Введение. Безреагентные электрохимические и магнитные способы обработки воды широко используются для умягчения [1 – 3] и антيناкипной обработки [4, 5] вод гидрокарбонатного класса. Электрохимическое умягчение сводится к выпадению осадка карбоната кальция в виде ромбоэдрического кальцита в результате подщелачивания раствора. При этом часть осадка выпадает непосредственно на поверхности катода, а более дисперсная фаза остается в растворе. Магнитная обработка способствует направленной кристаллизации карбоната кальция в виде игольчатого арагонита [6,7]. Игольчатые кристаллы арагонита имеют плохую адгезию к подложке, слабое сцепление между собой и могут длительное время находиться в растворе. Таким образом, и электрохимические, и магнитные способы обработки воды не позволяют быстро и полностью удалить частицы карбоната кальция из обработанной воды.

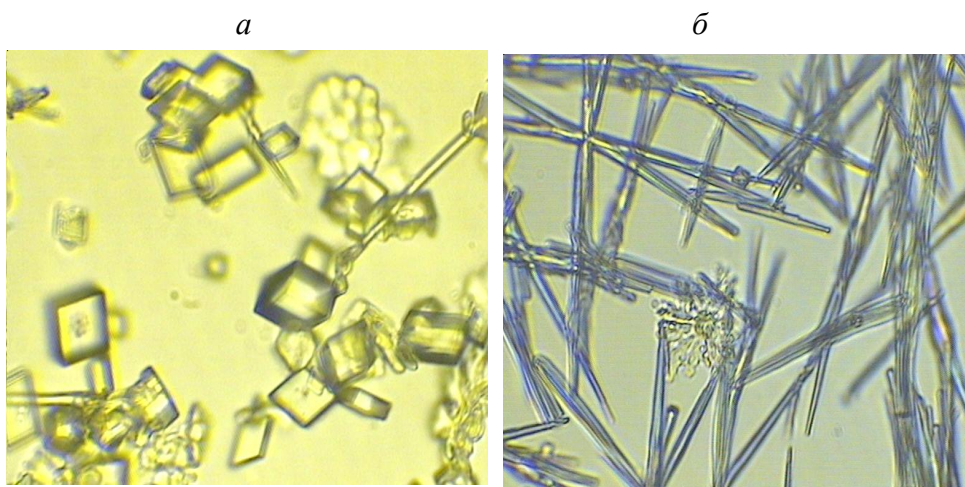
Цель данной работы – изучение влияния последовательного наложения электрического и магнитного (магнитного и электрического) полей на образование и скорость выпадения кристаллов CaCO_3 .

Методика эксперимента. Магнитную обработку воды проводили по схеме, предложенной в [6]. Все опыты проводили с некипяченными ра-

© В.В. ГОНЧАРУК, В.А. БАГРИЙ, С.Ю. БАШТАН, 2012

створами, содержащими парамагнитный кислород воздуха. Для электрохимической обработки использовали электролизер последовательно-проточного типа [3], позволяющий в одном аппарате проводить электрохимическое умягчение воды в катодной камере, фильтрование от кристаллов солей жесткости и взвешенных частиц на фильтрующем картридже и обеззараживание активным хлором в анодной камере.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны микрофотографии кристаллов карбоната кальция, образованных при наложении только электрического (*а*) и магнитного (*б*) полей. В растворах, подвергнутых электрохимической обработке, карбонат кальция кристаллизуется в виде одиночных и сросшихся кристаллов кальцита, а также метастабильного лепесткообразного ватерита с поодинокными включениями игольчатого арагонита. Из омагниченной воды карбонат кальция кристаллизуется преимущественно в виде игольчатого арагонита (см. рис. 1, *б*). Направленной кристаллизации способствует присутствие в растворе парамагнитного кислорода воздуха [6]. Помимо арагонита, в поле зрения попадают одиночные включения кальцита и ватерита.



*Рис. 1. Микрофотографии кристаллов CaCO_3 ($\times 40$), образованных при электрохимической (*а*) и магнитной (*б*) обработке кальциево-гидрокарбонатной воды.*

Для изучения влияния последовательности обработки воды было проведено две серии опытов. В первой серии омагниченную воду, содержащую 5 мг-экв/дм³ ионов кальция, пропускали через последовательно-проточный электрохимический аппарат, в другой – омагничиванию подвергали электрообработанную воду. Для ускорения образования карбоната кальция обработанную воду кипятили. Поскольку обе серии опы-

тов проводили в одном цикле, кипячению подвергали только воду после выхода из второго аппарата.

На рис. 2 показано, что при магнитной и последующей электрохимической обработке образуются три фазы карбоната кальция (кальцит, арагонит и ватерит) примерно в равном соотношении. Фаза ватерита кристаллизуется в виде "многолепестковых цветков" достаточно правильной формы с явно выраженной центральной симметрией и круговым образованием по центру. Арагонит кристаллизуется в виде одиночных игл правильной формы, а кальцит – в виде ромбоэдров (как отдельных, так и сросшихся). Увеличение числа различных форм кристаллов позволяет предположить, что электрохимическая обработка частично нивелирует действие магнитного поля.



Рис. 2. Микрофотография кристаллов CaCO_3 ($\times 40$), образованных при последовательной магнитной и электрохимической обработке кальциево-гидрокарбонатной воды.

При электрохимической и последующей магнитной обработке воды наблюдается присутствие фазы арагонита и ватерита с преобладанием первого в осадке, а кальцита – всего ~ 5 % (рис. 3). Арагонит кристаллизуется в виде отдельных игл и в виде "снопообразных" кристаллов. Такая форма кристаллов арагонита, как предполагаем, объясняется тем, что благодаря низкому значению кристаллографического несоответствия [8] кальцита и арагонита на кристаллах ранее образованного кальцита могут расти кристаллы арагонита. Образования ватерита имеют форму "цветков" с ярко выраженными шестью лепестками и центральным круговым образованием. Из сравнения микрофотографий (см. рис. 2, 3) видно, что

при завершающей магнитной обработке число кристаллов меньше, а их размеры больше, чем при окончательной электрохимической обработке.



Рис. 3. Микрофотография кристаллов CaCO_3 ($\times 40$), образованных при последовательной электрохимической и магнитной обработке кальциево-гидрокарбонатной воды.

Измеренная скорость седиментации кристаллов карбоната кальция, сформированных после омагничивания электрообработанных растворов, в 5 раз больше, чем после электрохимической обработки омагниченных растворов. Наблюдаемое различие в форме кристаллов, их числе и скорости выпадения осадка можно объяснить следующим образом. В случае предшествующей электрохимической обработки омагничиванию подвергается раствор, уже содержащий высокодисперсную взвесь кристаллов кальцита. Присутствие кристаллов кальцита облегчает дальнейшую кристаллизацию карбоната кальция, так как на образование элементарных зародышей энергии не требуется. Поскольку образованные в результате электрохимической обработки кристаллы карбоната кальция представлены главным образом кальцитом, а наложение магнитного поля способствует направленной кристаллизации карбоната кальция в виде игольчатого арагонита, то под действием магнитного поля происходит трансформация формы кристаллов, сопровождающаяся появлением "снопообразных" кристаллов, в основе которых лежат кристаллики кальцита с отходящими, ориентированными вдоль силовых линий магнитного поля, иглами арагонита.

В отличие от электрического, магнитное поле только способствует направленной кристаллизации. Подающаяся на электрохимическую обработку омагниченная при 25°C вода содержит лишь сформированные в

цепочку частично дегидратированные ионы кальция [7], трансформация которых в элементарные зародыши возможна лишь при нагревании или под влиянием другого источника энергии, в нашем случае электрического поля.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования показали, что разная последовательность электрической и магнитной обработки воды неодинаково влияет на форму, размеры и скорость выпадения карбоната кальция. Наиболее крупные кристаллы CaCO_3 и максимальная скорость их выпадения наблюдаются в случае завершающей магнитной обработки воды.

Резюме. Досліджено процеси кристалізації і швидкості осадження карбонату кальцію при накладанні електричного і магнітного (магнітного і електричного) полів. Виявлено явище перетворення під впливом магнітного поля електрохімічно сформованих кристалів кальциту в «снопоподібні» кристали арагоніту. Показано, що наступна після електрохімічної магнітна обробка гідрокарбонатних розчинів призводить до зменшення числа і збільшення розмірів окремих кристалів карбонату кальцію, які легко видаляються із розчину.

V.V. Goncharuk, V.A. Bagrii, S.Yu. Bashtan

CRYSTALLIZATION OF CALCIUM CARBONATE FROM WATER SOLUTIONS AT IMPOSING ELECTRIC AND MAGNETIC FIELDS

Summary

Processes of crystallisation and speed of sedimentation of a carbonate of calcium are investigated at imposing electric and magnetic (magnetic and electric) fields. The phenomenon of transformation under the influence of a magnetic field electrochemically the generated crystals calcite in «sheafsimilar» aragonite crystals is revealed. It is shown, that the subsequent after electrochemical magnetic treatment hydrocarbonate solutions leads to reduction of number and increase in the sizes of separate crystals of the calcium carbonate, easily leaving of a solution

Список использованной литературы

- [1] Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.
- [2] Гончарук В.В., Чеботарева Р.Д., Багрий В.А., Баштан С.Ю. // Химия и технология воды. – 2005. – 27, №5. – С.560 – 570.

- [3] *Багрій В.А., Чеботарева Р.Д., Баштан С.Ю., Ремез С.В., Гончарук В.В.*
// Там же. – 2008. – **30**, №2. – С.184 – 191 .
- [4] *Пат. 84109 Україна, МПК C02F 1/48 /В.В. Гончарук, В.А. Багрій, Р.Д. Чеботарьова, С.Ю. Баштан, А.В. Нанієва.* – Опубл.10.09.2008, Бюл. №17.
- [5] *Пат. 84580 Україна, МПК C02F 1/48 /В.В. Гончарук, В.А. Багрій, Р.Д. Чеботарьова, С.Ю. Баштан.* – Опубл.10.11.2008, Бюл. №21.
- [6] *Гончарук В.В., Багрій В.А., Чеботарева Р.Д., Баштан С.Ю.* // Химия и технология воды. – 2006. – **28**, №3. – С.311 – 314.
- [7] *Гончарук В.В., Багрій В.А., Чеботарева Р.Д., Баштан С.Ю., Наниева А.В.*
//Там же. – 2009. – **31**, №3. – С.300 – 307.
- [8] *Присяжнюк В.А.* //Сантехника, отопление и канализация. – 2003. – №10. – С.26 – 30.