

### Экологические особенности удаления карбонатных отложений с поверхности технологического оборудования

к.х.н. Артамонова И.В., д.х.н. проф. Горичев И.Г.  
МГТУ «МАМИ»

#### Введение

До сих пор не известны оптимальные методы борьбы с накипью в водоохлаждающих циклах, например в автомобилях, батареях, паровых котлах и т.д. Скорость коррозии углеродистой стали определяется растворением сидерита ( $\text{FeCO}_3$ ) и кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ), образующихся на стальной поверхности. Для выявления экологических режимов удаления карбонатных отложений представляет интерес провести исследование кинетики и механизма растворения кальцита в зависимости от pH раствора.

Цель работы состояла в исследовании кинетики и механизма растворения кальцита для объяснения причин влияния pH на скорость его растворения.

#### Экспериментальная часть

В работе были использованы электроды из кальцита диаметром 5,3 см, идентификацию которых проводили с использованием инфракрасной спектроскопии. Спектр кальцита имеет ряд характерных частот в ИК области, волновое число  $\sigma$ : 600, 713, 876, 1435, 1795  $\text{м}^{-1}$ , при комбинационном рассеивании волновое число  $\sigma$ : 92, 105, 112, 154, 281, 712, 1086,  $\text{м}^{-1}$ .

Для исследования кинетики растворения использовали дисковый электрод из кальцита, погруженный в раствор электролита при различных pH и числе оборотов. Эксперимент проводили при температуре  $21 \pm 2^\circ\text{C}$ . Пробы отбирали в интервале pH от 2 до 14 через 10-30 мин. Суммарные удельные скорости растворения  $W$  при различных условиях вычисляли по уравнению цепного механизма [1]:

$$\alpha = 1 - \exp[-Ash(Wt)] \quad (1)$$

Концентрацию ионов кальция в растворе определяли потенциометрическим титрованием 0,1 н раствором трилона Б по методике, описанной в [2].

Зависимость скорости растворения кальцита от числа оборотов дискового электрода представлена на рис. 1а.

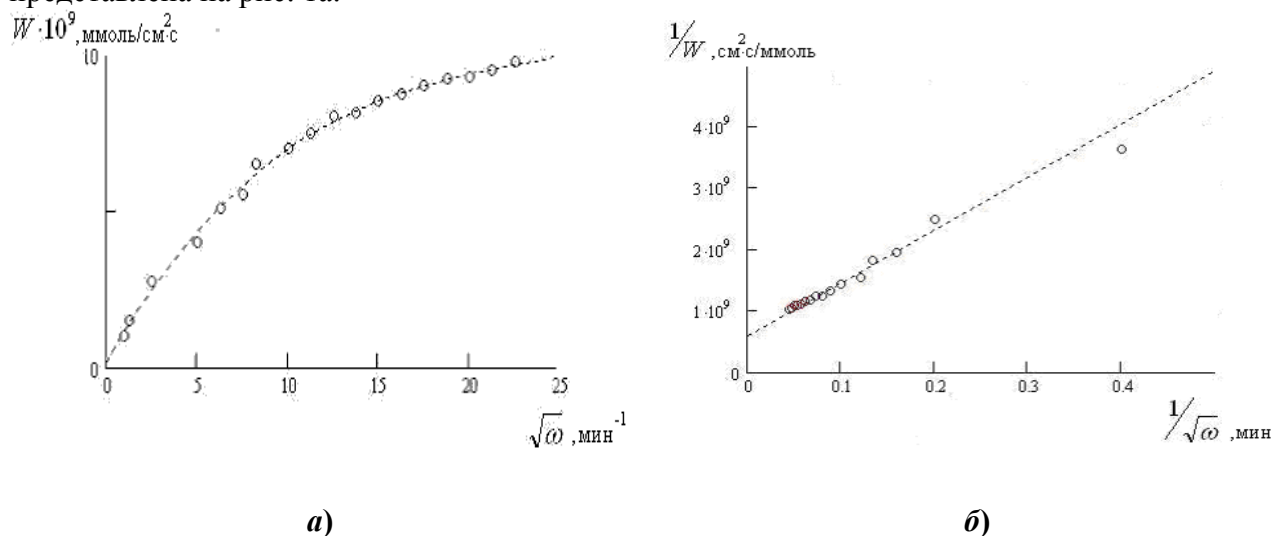


Рис. 1. Зависимость скоростей прямой (а) и обратной (б) растворения кальцита от числа оборотов дискового электрода в растворе 0,7 М  $\text{KCl}$  (pH = 8,4; T = 298°K), где 1 - экспериментальные данные

С целью расчета констант скорости растворения и определения вкладов кинетического

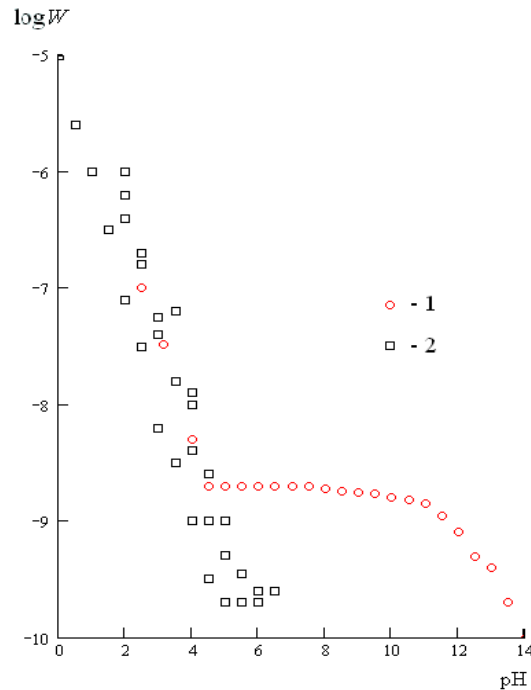
$W_k$  и диффузионного  $W_d$  по экспериментальным данным, представленным на рис. 1б, использовали уравнение [3]:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_k} + \frac{1}{W_d} = \frac{1}{z \cdot F \cdot k \cdot c} + \frac{1.61 \cdot \nu^{\frac{1}{6}}}{z \cdot F \cdot c \cdot D^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} = a + b \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}}, \quad (2)$$

где  $z$  - заряд иона.

### Результаты и их обсуждение

Результаты эксперимента и взятые из литературных источников [3-8] по влиянию рН приведены на рис. 2.



**Рис. 2. Зависимость скорости растворения кальцита от рН: 1 – результаты эксперимента; 2 – данные из работ [3-8]**

Из анализа кинетических закономерностей следует, что с увеличением рН скорость резко понижается в интервале рН от 2 до 5. В области рН от 5 до 10 наблюдается почти постоянная скорость растворения, не зависящая от концентрации ионов  $H^+$ . При рН больше 10 происходит дальнейшее снижение интенсивности процесса. В связи с этим необходимо дать теоретическое обоснование найденных закономерностей.

Для объяснения зависимости скорости растворения нами предлагается модель, которая учитывает кислотно-основные свойства  $CaCO_3$ .

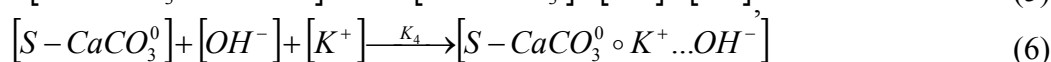
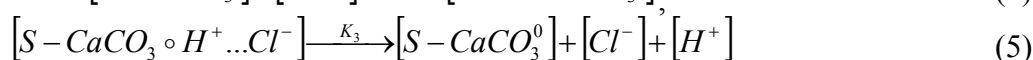
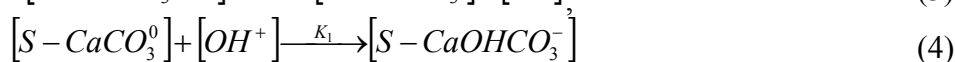
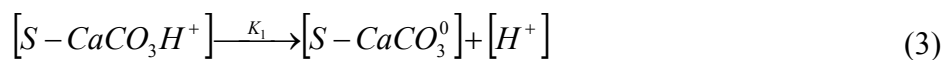
Моделирование кинетики растворения кальцита и строения двойного электрического слоя на границе раздела  $CaCO_3$ - электролит с помощью трехслойной модели. Для описания зависимости скорости растворения кальцита от рН нами предлагается кислотно-основная модель (трехслойная модель), учитывающая строение двойного электрического слоя, который возникает на границе раздела кальцит - раствор за счет адсорбции и десорбции ионов водорода [9-17].

Трехслойная модель основана на теории Грэма-Парсонса и может быть применена для описания границы раздела  $CaCO_3$ - электролит.

Поверхности солей в растворе электролита находятся в динамическом равновесии с различными частицами на границе раздела соль-электролит. В любых системах соль-электролит на поверхности твердого тела возникает заряд  $q$ . В этом случае поверхность за-

ряжается как за счет селективной адсорбции ионов водорода  $H^+$  или гидроксигрупп  $OH^-$ , так и за счет диссоциации поверхностных групп. Адсорбция ионов на поверхности солей в значительной степени определяется их электростатическим взаимодействием.

В симметричном электролите, например  $KCl$ , на границе раздела кальцит - электролит могут устанавливаться равновесия со следующими ионами:  $H^+, K^+, OH^-, Cl^-$  в поверхностном слое  $S$  [18]:



Для вычисления констант равновесия необходимо знать величины электростатических потенциала  $\varphi_0$  и заряда  $q$ , которые можно рассчитать с помощью трехслойной модели строения двойного электрического слоя [17-19].

В основу этой модели положена современная теория строения двойного электрического слоя, предложенная Грэмом и Парсонсом [18]. Рассмотрим ее основные положения относительно системы карбонат-электролит. При погружении кальцита в раствор электролита на поверхности соли адсорбируются потенциалопределяющие ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , которые сообщают ей заряд  $q$ . Скачок потенциала в ионном двойном электрическом слое  $-\varphi_0$  отсчитывается от потенциала нулевого заряда (т.е.  $\varphi_0$  принимают за нуль при  $pH_0$ ).

Модель двойного электрического слоя можно представить в следующем виде:

1. Между поверхностью карбоната и плоскостью, проходящей через центры дегидратированных ионов (внутренняя плоскость Гемгольца, ИНР), происходит скачок потенциала  $(\varphi_0 - \varphi_1)$ , общий заряд в этой плоскости равен  $q_1$ .

2. Между ИНР и ОНР (внешняя плоскость Гельмгольца) также происходит скачок потенциала  $(\psi_1 - \psi_2)$ ; внешняя плоскость Гельмгольца определяется минимальным расстоянием электрических центров гидратированных ионов до поверхности соли (ее средний потенциал  $\psi_2$  который отсчитывается относительно объема раствора).

3. Между внешней плоскостью и объемом раствора скачок потенциала равен  $\psi_2$ .

Заряд  $q$  компенсируется противоионами, образующими заряд  $q_1$  на ИНР, а также суммарным зарядом диффузного слоя  $q_2$ . Таким образом,

$$\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_1) + (\psi_1 - \psi_2) + \psi_2 \quad (7)$$

Для среднего электростатического потенциала на ИНР получаем:

$$\psi_1 = \varphi_0 - \frac{q}{K_{01}}, \quad (8)$$

или

$$\varphi_0 - \psi_1 = q / K_{01}, \quad (9)$$

где  $K_{01} = q / (\varphi_0 - \psi_1)$  - интегральная емкость конденсатора между поверхностью соли и ИНР.

Средняя величина потенциала ОНР с учетом  $q_2 = -(q + q_1)$  равна

$$\psi_2 = \psi_1 + \frac{q_2}{K_{12}}, \quad (10)$$

или

$$\psi_1 - \psi_2 = -q_2 / K_{12} = (q + q_1) / K_{12}, \quad (11)$$

где  $K_{12}$  - интегральная емкость конденсатора, образованная плоскостями ИНР и ОНР.

Используя уравнения (7)-(9), для скачка потенциала между поверхностью соли и ОНР получаем:

$$\varphi_0 - \psi_2 = \frac{q}{K_{02}} - \frac{q_1}{K_{12}}, \quad (12)$$

где  $\frac{1}{K_{02}} = \frac{1}{K_{01}} + \frac{1}{K_{12}}$ .

Используя представления о двойном электрическом слое и кислотно-основных свойствах кальцита, можно дать описание скорости растворения, с помощью уравнений, связанных с двумя изотермами адсорбции ионов водорода.

Концентрация адсорбционных частиц на любом расстоянии от поверхности соли зависит от потенциала в этой точке  $\psi_1$  и определяется уравнением Больцмана:

$$[H_i^+] = [H_i^+] \exp(-zF\psi_1 / RT). \quad (13)$$

Таким образом, для описания ионной части двойного электрического слоя и расчета поверхностных концентраций различных частиц на границе раздела кальцит-раствор электролита требуется знание следующих параметров:  $pK_1, pK_2, pK_3, pK_4, N_S, K_{01}$  и  $K_{02}$ , которые были определены из зависимости электрокинетического потенциала  $\zeta$  от рН [20-21].

Расчет констант равновесий (3)-(6) заключался в определении заряда  $q_2$  во внешней области Гельмгольца с использованием уравнения [18]:

$$q_2 = -2A_0 \sqrt{C_{эл}} \operatorname{sh}(\zeta F / 2RT), \quad (14)$$

где  $A_0 = 5,85 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ .

Нахождение  $pH_0$  заключалось в определении рН при  $q_2 = 0$ .

Расчет зарядов  $(q, q_1)$  на границе раздела кальцит-раствор электролита во внутренней плоскости Гельмгольца проводили по уравнению

$$q = -(q_1 + q_2) - \left\{ 2A_1 C_{эл} \operatorname{sh} \left[ \left( \frac{qF}{K_{01} RT} \right) + \ln \frac{[H^+]_0}{[H^+]} \right] + q_2 \right\}, \quad (15)$$

где  $A_1 = 39,2 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ .

Расчет скачка потенциала  $\varphi_0$  на границе кальцит-электролит проводили по уравнению

$$\varphi_0 = \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{[H^+]}{[H^+]_0} + \operatorname{arcsch}(A_2 \cdot q_2) \right\}, \quad (16)$$

где  $A_2 = 10^6 \text{ Кл/см}^2$ .

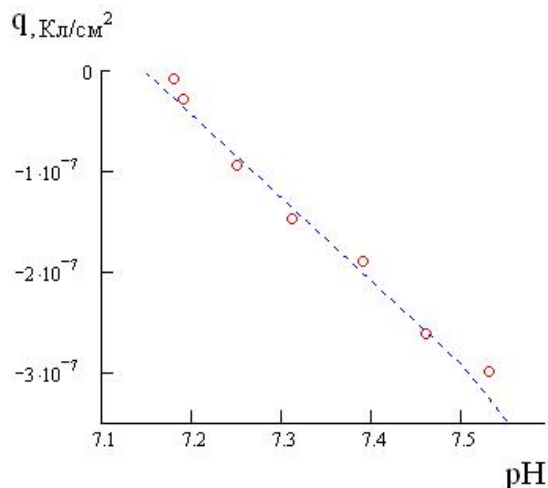
Используя найденные параметры  $q$  и  $\varphi_0$ , можно вычислить значение констант  $pK_1 - pK_2$  по уравнению [19]:

$$q = -N_S F \frac{\frac{pK_1}{pK_3} C_{эл} \cdot \operatorname{sh}[(\varphi_0 - \psi_1)F / RT] + \operatorname{sh}(\varphi_0 F / RT)}{\frac{pK_1}{pK_3} C_{эл} \cdot \operatorname{ch}[(\varphi_0 - \psi_1)F / RT] + \operatorname{ch}(\varphi_0 F / RT) + \frac{pK_1}{2[H^+]_0}}. \quad (17)$$

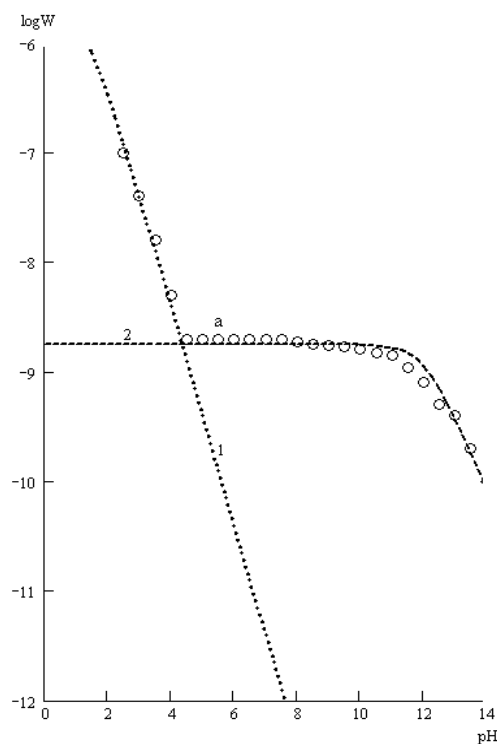
Значения этих параметров приведены ниже:

$$\begin{aligned} pK_1 &= 5,2 & N_S &= 6 \cdot 10^{-5} \\ pK_2 &= 9,1 & K_{01} &= 100 \\ pK_3 &= 7,4 & pN_0 &= 7,15 \\ pK_4 &= 6,9 & & \end{aligned}$$

Результаты расчета зависимости заряда поверхности кальцита от рН представлены на рис. 3, из анализа которых следует, что скорость растворения кальцита определяется зарядом его поверхности.



**Рис. 3. Зависимость заряда поверхности кальцита на границе раздела твердая фаза - раствор от рН 0,015 М раствора  $KCL$  : линия - расчет по уравнению (17), а - экспериментальное значение заряда кальцита, определенное из зависимости электрокинетического потенциала от рН раствора**



**Рис. 4. Зависимость скорости растворения кальцита от рН по кислотно-основной модели: 1 – уравнение (18), 2 – уравнение (19), а - экспериментальные данные**  
Используя найденную закономерность распределения заряда, можно описать зависи-

мость скорости от рН. Зависимость скорости растворения кальцита от рН по кислотно-основной модели приведена на рис. 4.

В кислотной области зависимость между скоростью растворения и концентрацией ионов водорода выражается уравнением:

$$W_1 = W_{01} \cdot \left[ \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \right], \quad (18)$$

где:  $W_{01} = 10^{-5,7}$ ,  $K_{a1} = 10^{-1,25}$  - экспериментальная величина адсорбции ионов  $H^+$ .

Константу равновесия  $K_{равн.}$  определяли по формуле:  $K_{равн.} = pH_0 - pK_1$ .

В щелочной области зависимость скорости растворения от концентрации ионов водорода имеет вид

$$W_2 = W_{02} \left[ \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a2}} \right] = W_{02} \left[ \frac{1}{K_{a3} [OH^-]} \right], \quad (19)$$

где:  $W_{a2} = 10^{-8,75}$ ,  $K_{a2} = 10^{-11,95}$  и  $K_{a3} = 10^{2,0}$  - экспериментальные величины адсорбции ионов.

Константу равновесия определяли по формуле:  $K_{равн.} = pH_0 - pK_2$ .

Следует отметить, что уравнения (18) и (19), описывающие адсорбцию ионов  $[H^+]$  и  $[OH^-]$ , имеют тождественный вид. Предложенный подход позволяет объяснить влияние  $pH$  на скорость растворения с позиций строения двойного электрического слоя.

### Выводы

На основе систематического изучения кинетики растворения кальцита в кислых и нейтральных средах и последующего анализа полученных данных установлено, что:

1. Скорость растворения кальцита описывается смешанной кинетикой (2).
2. Лимитирующая стадия диффузионного процесса растворения кальцита определяется диффузией (отводом) ионов кальция в раствор электролита с поверхности частиц.
3. Скорость кинетического процесса определяется адсорбцией ионов водорода (18).
4. Предложена кислотно-основная модель растворения кальцита, по которой в кислой области скорость определяется адсорбцией ионов водорода по уравнению (18), в щелочной десорбцией ионов водорода или адсорбцией ОН- групп по уравнению (19).
5. Полученные результаты позволяют утверждать, что кинетика растворения кальцита определяется скоростью образования кислотных поверхностных соединений, например  $(CaHCO_3)^+$ , и основных промежуточных соединений, например  $(CaOHCO_3)^-$ .
6. Кислотно-основной механизм растворения  $CaCO_3$  позволяет предложить следующую схему:
  - в кислотной области ( $2 < pH < 4,7$ )
 
$$CaCO_3 + H^+ \Leftrightarrow CaHCO_3^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-;$$
  - в щелочной области ( $6,7 < pH < 13$ )
 
$$CaCO_3 + OH^- \Leftrightarrow (CaOH^+ \dots CO_3^{2-}) \rightarrow \text{продукты растворения}$$
7. Предложенный механизм растворения кальцита позволит проводить подбор оптимальных экологических условий и процессов удаления карбонатных отложений с поверхности технологического оборудования.

### Литература

1. Горичев И.Г., Кутепов А.М., Горичев А.И., Изотов А.Д. Кинетика и механизм растворения оксидов и гидроксидов железа в кислых средах. М.: Издательство РУДН. 1999. 121с.

2. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия. 1965. 975с.
3. Fredd C. N., Fogler H.S. The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions. // Chemical Engineering Science. 1998. V. 53. P. 3863.
4. *Sjöberg* E. L., Rickard D. Calcite dissolution kinetics: surface speciation and the origin of the variable pH dependence. // Chem. Geol. 1984. V. 42. P. 119.
5. *Sjöberg* E. L., Rickard D. Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 °C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1984. V. 48. P. 485.
6. Plummer L. N., Wigley T. M. L., Parkhurst D. L. A critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. // In: E. A. Jenne (Editor), Chemical Modelling of Aqueous Systems. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1979. V. 36. P. 538.
7. Plummer L. N., Wigley T. M. L., Parkhurst D. L. The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5–10°C and 0.0-1.0 atm CO<sub>2</sub>. // Am. J. Sci. 1978. V. 278. P. 179.
8. Fredd C. N., Fogler H.S. The influence of chelating agents on the kinetics of calcite dissolution. // Journal of colloid and interface science. 1998. V. 204. P. 187.
9. Wiese G.R., James R.O., Jates D.E., Healy T.W. Electrochemistry of the Colloid/Water Interface. International Review of Science. / Ed. J.Bockris. V.6. London. 1976. P.53.
10. Westall J., Hohl H. A Comparison of Electrostatic Models for The Oxide/Solution Interface. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V.12. N 2. P.265.
11. Devis J.A., James R.D., Lackie J.O. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V.63. N 3. P.480.
12. Devis J.A., Lackie J.O. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V.67. N 1. P.90.
13. Devis J.A., Lackie J.O. Adsorption of Anions. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V.74. N 1. P.32.
14. Hayes K.F., Papelis Ch., Leckie J.O. Modeling Ionic Strength Effects on Anion Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces. // J. Colloid Interface Sci. 1988. V.125. N 2. P.717.
15. Hayes K.F., Leckie J.O. Modeling Ionic Strength Effects on Cation Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces. // J. Colloid Interface Sci. 1987. V.115. N 2. P.564.
16. Barrow N.J., Bowden J.W.A. Comparison of Models for Describing the Adsorption of Anions on a Variable Charge Mineral Surface. // J. Colloid Interface Sci. 1987. V.119. N 1. P.236.
17. Barrow N. J. Effect of Surface Heterogeneity at Ion Adsorption by Metal Oxide and by Soils. // Langmuir. 1993. V.9. N 10. P. 2606.
18. Дамаскин Б. Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: высшая школа. 1983. 400с.
19. Горичев И.Г., Батраков В.В., Шаплыгин И.С. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа (II). Экспериментальные данные по адсорбции ионов и поверхностному комплексообразованию. // Неорган. материалы. 1994. Т.30. № 10. С.346.
20. Moulin P., Roques H. Zeta potential measurement of calcium carbonate. // J. Colloid Interface Sci. 2003. V.261. P.115.
21. Huang Y.C., Fowkes F.M., Lloyd T.B., Sanders N.D. Adsorption of Calcium Ions from Calcium Chloride Solutions onto Calcium Carbonate Particles. // Langmuir. 1991. V.7. P.1742.

#### Принятые обозначения

$A$  - величина, пропорциональная количеству активных центров.

$A_0, A_1, A_2$  - постоянные различных моделей строения ДЭС.

$a, b, d$  - эмпирические постоянные.

$C_{эл}$  - концентрация электролита, моль/л.

$D$  - коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с.

$F$  - число Фарадея,  $96485 \text{ F/моль}$ .

$IHP$  - внутренняя плоскость Гельмгольца.

$k, k_1, k_2$  - константы кинетических процессов.

$K, K_1^0, K_2^0, K_3^0, K_4^0$  - константы адсорбционных равновесий.

$K_{01}, K_{02}, K_{12}$  - интегральные значения емкости между плоскостями,  $\text{мкФ/см}^2$ .

$N_s$  - суммарная концентрация всех частиц, адсорбированных на поверхности соли,  $\text{моль/л}$ .

$OHP$  - внешняя плоскость Гельмгольца.

$pk_1^0, pk_2^0, pk_3^0, pk_4^0$  - константы кислотно-основных равновесий.

$q, q_1, q_2$  - заряды плоскостей, проходящих через поверхность соли, через внутреннюю и внешнюю плоскость Гельмгольца,  $\text{Кл/см}^2$ .

$P_{CO_2}$  - парциальное давление углекислого газа,  $\text{Па}$ .

$S$  - общая площадь поверхности,  $\text{см}^2$ .

$t$  - время,  $\text{с}$ .

$V$  - объем раствора,  $\text{л}$ .

$W$  - суммарная удельная скорость растворения,  $\text{ммоль/с} \cdot \text{см}^2$ .

$W_{01}, W_{02}$  - удельные скорости растворения,  $\text{ммоль/с} \cdot \text{см}^2$ .

$W_d$  - скорость диффузионного процесса,  $\text{ммоль/с} \cdot \text{см}^2$ .

$W_k$  - скорость кинетического процесса,  $\text{ммоль/с} \cdot \text{см}^2$ .

$W(H^+), W(HCO_3^-), W(Ca(OH)_2^0), W(CaOHCO_3^-)$  - парциальные скорости растворения по различным частицам,  $\text{ммоль/с} \cdot \text{см}^2$ .

$z$  - заряд ионов.

$\alpha$  - доля растворенного вещества.

$\sigma$  - волновое число,  $\text{м}^{-1}$ .

$\delta$  - толщина диффузионного слоя,  $\text{см}$ .

$\zeta$  - электрокинетический потенциал,  $\text{В}$ .

$\nu$  - кинетическая вязкость раствора,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

$\varphi_0$  - значение скачка потенциала относительно объема раствора,  $\text{В}$ .

$\psi_1, \psi_2$  - потенциалы на внутренней и внешней плоскости Гельмгольца,  $\text{В}$ .

$\omega$  - число оборотов дискового электрода,  $\text{мин}^{-1}$ .

$\Gamma_a, \Gamma_i, \Gamma_\infty$  - поверхностные концентрации частиц,  $\text{моль/см}^2$ .

$[S - CaCO_3 H^+], [S - CaCO_3^0], [S - CaCO_3 \circ H^+ \dots Cl^-]$  - концентрация различных адсорбированных на поверхности частиц.

$[H^+], [OH^-]$  - объемные концентрации ионов водорода и гидроксогрупп,  $\text{моль/л}$ .

Индексы:

$a$  - активные центры;  $i$  - поверхностные ионы;  $\infty$  - предельная концентрация.