УДК 615.035.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОСАДКОВ СОЛЕЙ ВРЕМЕННОЙ ЖЕСТКОСТИ СОВРЕМЕННЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

¹Маланова Н.В., ¹Косинцев В.И., ¹Сечин А.И., ²Цыро Л.В., ¹Журавков С.П., ¹Яворовский Н.А., ³Бошенятов Б.В., ³Валиев Х.Х., ³Беркова М.Д.

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail:malanova.nat@vandex.ru;

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск; ³Институт прикладной механики РАН, Москва

В работе представлены результаты исследований физико-химических свойств осадков солей временной жесткости, полученных из модельного раствора. Изучение спиновой природы полученных осадков осуществляли с помощью метода электронного спинового резонанса (ЭСР). Было установлено, что спиновый характер образования солей жесткости связан с наличием спин-орбиталей, которые заселены единственным электроном. Анализ фазового состава образцов показал, что осадки солей временной жесткости, в частности, накипь, состоят из нескольких кристаллических фаз карбоната кальция, а именно из кальцита арагонита и ватерита. На основании данных, полученных с помощью оптического интерференционного микроскопа New View 5022, установлено, что максимальные размеры частиц (или агломератов), присутствующих в приготовляемых из осадков солей временной жесткости суспензиях, находятся в интервале от 10 до 53 мкм.

Ключевые слова: арагонит, ватерит, временная жесткость, кальцит, спин, электронный спиновой резонанс (ЭСР)

THE RESEARCH OF PHYSICOCHEMICAL PROPETIES OF TEMPORARY HARDNESS SALTS PRECIPITATIONS BY MODERN METHODS OF ANALYSIS

¹Malanova N.V., ¹Kosintsev V.I., ¹Sechin A.I., ²Tsyro L.V., ¹Zhuravkov S.P., ¹Yavorovsky N.A., ³Boshenyatov B.V., ³Valiev X.X., ³Berkova M.D.

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail:malanova.nat@yandex.ru; ²National Research Tomsk State University, Tomsk;

³Institute of applied mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow

The article presents results of physicochemical properties researches of temporary hardness salts precipitates extracted from model solution. Investigation of a spin nature of the precipitates carried out by electronic spin resonance (ESR) method. It was indentifed that spin nature of hardness salts formation is connected to existence a spin orbitals which are populated with the single electron. The analysis of phase composition of samples showed that precipitates, in particular scale, consist of several crystalline phases of a carbonate of calcium, namely of calcite, aragonite and vaterite. Based on the data received by means of an optical interference microscope of New View 5022, it was determined that the maximum sizes of particles (or agglomerate) are in the range from 10 to 53 microns.

Keywords: aragonite, calcite, electronic spin resonance (ESR), temporary hardness, vaterite

Известно, что повышенное содержание солей временной жесткости в воде вызывает ряд заболеваний и делает ее непригодной для питьевых, хозяйственно-бытовых и производственных нужд [1, 2]. Поэтому разработке способов очистки воды от различных неорганических загрязнителей, а также исследованию водных дисперсных систем и изучению физико-химических свойств твердых осадков, образующихся при водоочистке, уделяется пристальное внимание ученых и практиков [3, 4].

В последнее время для исследования водных дисперсных систем ученые используют современные методы: фотонную лазерную корреляционную спектроскопию (ФЛКС) и электронный спиновый резонанс (ЭСР) [5–8]. В работе [4] показано, что метод ФЛКС является одним из наиболее информативных методов для исследования

динамики процессов осаждения, протекающих в водных системах при нагревании.

В работах [7, 8] авторы исследовали природу осадков и накипей, образующихся при хранении и нагревании воды в бытовых и лабораторных приборах, и осадков, полученных в результате очистки воды методом замораживания. Методом ЭСР показано, что накипи и осадки имеют спиновую природу, а сама вода, обладая зарядовыми свойствами, спиновыми свойствами не обладает. Целью данной работы являлось физико-химических изучение осадков, выделенных из модельного раствора солей временной жесткости двумя разными способами, один из которых является основой разрабатываемого нами в настоящее время способа получения питьевой и технической воды из сильносоленых или морских вод.

Материалы и методы исследования

В данной работе в качестве объектов исследований использовали образцы осадков солей временной жесткости, полученных нами из модельного раствора, имеющего следующий химический состав: CaCl₂ − 444 мг/дм³, NaHCO₃ − 336 мг/дм³. Образец № 1 получали (кипячением) выпариванием при температуре 100°С. Образец № 2 выделяли подщелачиванием модельного раствора аммиачной водой при 40°С [9].

Исследование спиновой природы полученных осадков осуществляли с помощью метода ЭСР. Эксперимент проводился на спектрометре ЭПА-2М со встроенными в резонатор эталонными рубиновыми стержнями, условные обозначения которых в тексте и на рисунках R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , тестированные по интенсивности ванадилацетилацетонатом [10]. Сухой образец осадка, предварительно растертый в тонкодисперсный порошок, насыпали в протестированную по интенсивности ампулу, которую помещали в резонатор ЭСР-спектрометра (СВЧ-поле $\lambda = 3,2$ см). Условия съемки спектра: поле электромагнита изменяли в пределах 60-520 мТл; время развертки магнитного поля – 42 с; амплитуда ВЧ-модуляции – 0,25 мТл; проводили подбор чувствительности. Резонансное поглощение образцом СВЧ-энергии регистрировали амплитудно-цифровым преобразователем на ЭВМ. Полученные спектры обрабатывали с помощью программы, которая включает интегрирование и расчет площади под интегральной кривой. Площадь измеряли в абстрактных единицах, которые затем пересчитывались на концентрацию спиновых центров.

Исследование фазового состава осадков солей временной жесткости проводилось на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 Наноцентра ТПУ на СиКα-излучении. Расшифровка рентгеновских

спектров проводилась с использованием баз данных PCPPDFWIN.

Кроме того, размеры частиц полученных осадков изучались также с помощью бесконтактного сканирующего оптического интерференционного микроскопа New View 5022 (ZYGO Inc., США). Обработка оптических изображений осуществлялась с использованием современной вычислительной программы SPIP тм (Image Metrology, Denmark). В качестве подложки для высаживания микро- и наночастиц осадков использовались стеклянные пластинки. Подготовка образцов для анализа осуществлялась следующим образом: из осадков солей временной жесткости предварительно получали водную суспензию в бюксе. Затем через 10-15 минут из верхней части бюкса отбиралась микропипеткой капля суспензии частиц осадка и наносилась на стеклянную пластинку. Затем поверхность указанных подложек высушивалась на воздухе до полного удаления растворителя и применялась для исследований в ZYGO.

Величину удельной поверхности осадков солей временной жесткости определяли по тепловой десорбции азота с помощью анализатора удельной поверхности и пористости «Сорбтометр М» (ЗАО «Катакон») по методу БЭТ.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1. приведен ЭСР-спектр образца № 1 – осадка солей жесткости, выделенных из модельного раствора выпариванием при 100°С, а на рис. 2 – соответственно ЭСР-спектр образца № 2 – осадка солей жесткости, выделенных при добавлении водного раствора аммиака в количестве 1 см³ на 1 дм³ модельного раствора при +40°С.

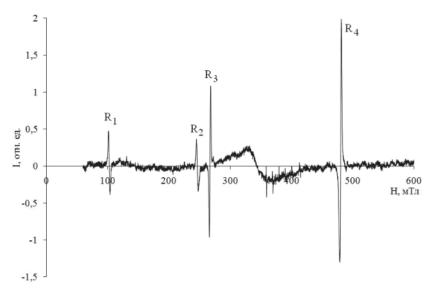


Рис. 1. ЭСР-спектр образца № 1

Рассматриваемый нами участок спектра — линия в области от 273 до 465 мТл.

Образец 2 (рис. 2), полученный при более низкой температуре и при добавле-

нии водного раствора аммиака, показывает меньшую интенсивность сигналов в указанной области спектра.

Интегрирование полученных дифференциальных кривых (рис. 1 и 2) указывает

на наличие в обоих исследованных образцах широкой линии (область ЭСР-спектра – от 273 до 465 мТл), площадь под которой является достаточно большой, что и обу-

словливает высокое содержание спиновых центров (СЦ). По данным табл. 1 видно, что концентрация СЦ в образцах N 1 и N 2 заметно различается.

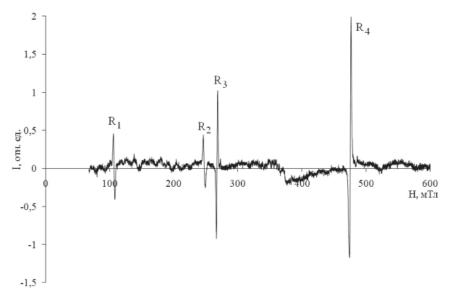


Рис. 2. ЭСР-спектр образца № 2

Таблица 1 Концентрации спиновых центров в осадках, выделенных из модельного раствора разными способами

Образец	С, спин/см ³	ρ, г/cm ³	С, спин/г
1	$7,43\cdot10^{19}$	0,811	9,16·10¹9
2	$5,91\cdot10^{19}$	0,273	2,16·10 ²⁰

Примечание. Где р – насыпная плотность.

Концентрация СЦ оказалась выше в осадке № 2, выделенном из модельного раствора при добавлении водного раствора аммиака. В то же время в спектре образца № 1 (рис. 1), на участке между пиками рубиновых стержней R_3 и R_4 , наблюдается 6 разрешенных линий, т.е. секстет сверхтонкой структуры атомов с ядерным спином 5/2, значения g-факторов линий которого 2,1677; 2,1075; 2,0466; 1,9940; 1,9400; 1,8773. Однозначное отнесение полученных линий к двухвалентному марганцу не представляется возможным, т.к. по результатам масс-спектрального анализа 55Mn в накипях (или осадках солей жесткости) встречается очень редко [10, 11]. Полученные ЭСРспектры подтверждают спиновый характер образования солей временной жесткости. Визуальное сравнение полученных ЭСРспектров позволяет судить о меньшей интенсивности сигнала в случае образца № 2. Однако расчет количества спинов на грамм образца свидетельствует об обратном. Это связано с тем, что насыпная плотность об-

разца № 2 примерно в 3 раза ниже, чем у образца № 1. Кроме того, образец № 2 менее окристаллизован, о чем также свидетельствуют данные РФА (рис. 3 и 4).

В результате наличия на поверхности большого количества активных частиц между ними возникают физические и (или) химические связи, что, вероятно, может приводить к уменьшению удельной поверхности образца. Результаты исследования фазового состава осадков солей временной жесткости, выделенных из модельного раствора разными способами, приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, химический состав образцов выделенных осадков (накипей) соответствует CaCO₃, что вполне ожидаемо и уже описано в литературе [5-8]. Однако данные по фазовому составу образцов полидисперсных порошков CaCO₃, полученных из модельного раствора, являются новыми и интересными. Так, образец № 1 представлял собой осадок, выделенный из модельного раствора методом выпаривания при температуре 100°С,

состоящий из 72% масс. — арагонита; 16% масс. — кальцита; 12% масс. — ватерита. В свою очередь образец № 2 представлял собой осадок, выделенный подщелачиванием модельного раствора аммиачной водой — 1 см³/дм³ при 40°С, состоящий из 54% масс. — арагонита; 21% масс. — кальцита; 25% масс. — из ватерита. Ранее в открытых

литературных источниках не сообщалось о подобных экспериментальных фактах. Кроме того, образцы полученных осадков исследовались на оптическом интерференционном микроскопе New View 5022 (Zygo Inc, США). Результаты исследований зависимости распределения частиц осадков по размерам представлены на рис. 5.

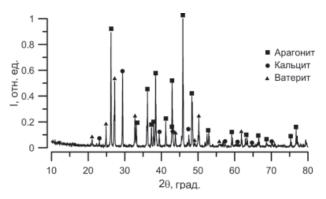


Рис. 3. Рентгеновский спектр образца № 1

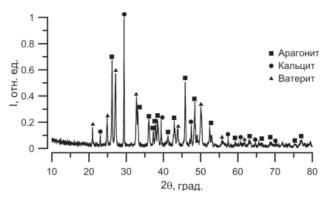
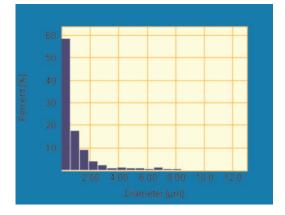


Рис. 4. Рентгеновский спектр образца № 2

 Таблица 2

 Результаты рентгенофазового анализа (РФА) осадков солей временной жесткости

Наименование	Арагонит, % масс.	Кальцит, % масс.	Ватерит, % масс.
Образец № 1	72	16	12
Образец № 2,	54	21	25



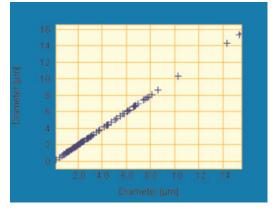


Рис. 5. Распределение частиц осадка по размерам при увеличении х50000

На основании экспериментальных данных, полученных с помощью оптического интерференционного микроскопа New View 5022, установлено, что в условиях эксперимента из осадков солей временной жесткости при повторном диспергировании в водной среде удается получить суспензии с минимальными размерами частиц (или агломератов) от 167 до 850 нм. Содержание частиц (или агломератов) таких размеров во всех случаях, представленных на рис. 5, всегда составляет от 55 до 62%. Максимальные же размеры частиц (или агломератов), присутствующих в приготовляемых из осадков солей временной жесткости суспензиях, находятся в интервале от 10 до 53 мкм.

Численные значения площади удельной поверхности осадков солей временной жесткости определяли по тепловой десорбции азота с помощью анализатора удельной поверхности и пористости «Сорбтометр М» по методу БЭТ. В результате исследования образцов установлено, что величина площади удельной поверхности для образца № 1 $S_{yal} = 0.8 \text{ M}^2/\Gamma$, а для образца № $2 - S_{yz} = 0.3 \text{ м}^2/\Gamma$.

Эксперименты авторов работы [6] по-казали, что для воды при 23°C радикалы с молекулярной массой порядка 100 содержатся в количестве n·1011 спин/см3. С повышением температуры содержание радикалов может быть увеличено, но для контроля процессов диссоциации и роста частиц во взаимосвязи с температурой требуется более чувствительный метод.

Таким образом, необходимо изыскать еще более современные методы, приборы и оборудование, с помощью которых можно было бы исследовать водные системы, включая растворы или суспензии солей временной жесткости через длительное время их нахождения в виде сухого осадка.

На основании представленных в данной работе экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

- осадки солей временной жесткости, в частности, накипь, состоит не только из кальцита, но и арагонита и ватерита, что подтверждено данными рентгенофазового анализа;
- полученные разными методами осадки солей временной жесткости представляют собой полидисперсные порошки с размером частиц от 150 нм до 53 мкм и величиной площади удельной поверхности до $0,3-0,8 \text{ м}^2/\Gamma$;
- спиновый характер образования солей жесткости связан с наличием спинорбиталей, которые заселены единственным электроном.

Работа выполнена в рамках «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2007-2013 г» (государственный контракт № 11.519.11.5025 om 12.03.2012 г.).

Список литературы

Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды. – М.: Высшая школа, 1985. – 325 с.
 Откуда водичка? // Химия в России. – 2000. – № 4. – С. 13.

3. Ткачев Б.П. Проблемы охраны водных ресурсов г. Ишина // Водное хозяйство России. -2001. -T3. -№ 5. -C. 45–57.

4. Возможности и преимущества метода фотонной корреляционной спектроскопии для изучения процессов осаждения в водных системах / М.В. Тихонова, Л.В. Цыро, Л.Н. Андреева, С.Я. Александрова, Ф.Г. Унгер // Перспективные материалы. – 2007. – № 4. – С. 92–98.

5. Особенности природных водных систем и их осадков Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, С.Я. Александрова, Л.В. Цыро // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Российской научно-практической конференции (21-24 октября 2004, Томск) – Томск: ТГУ, 2004 – С. 119–120.

6. О спиновой природе процесса образования и осаждения частиц в водных системах / Ф.Г. Унгер, Л.В. Цыро, М.В. Тихонова, С.Я. Александрова, Д.А. Афанасьев, А.Ф. Унгер, Л.Н. Андреева // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 77–81.

7. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. Альтернативный взгляд на образование нефтяных асфальтенов и водных «солей жесткости» // Технологии ТЭК. – 2005. – № 5 (24). – С. 98–103.

8. Цыро Л.В., Андреева Л.Н., Александрова С.Я., Унгер А.Ф. Об аспектах спиновой природы водных солей жесткости // Вода: химия и экология. – 2011. – № 4. – С. 66–73. 9. Пат. РФ № 2462422, 27.09.2012. 10. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспек-

ты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. - Новосибирск: Наука, 1995. - 192 с.

11. Масс-спектрометрическое исследование ва осадков природных водных систем / М.В. Сербиненко, А.С. Медведев, О.П. Билотас, Л.В. Цыро, Ю.В. Ильченко, Л.Н. Андреева, Ф.Ф. Санников, Ф.Г. Унгер // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Российской научно-практической конференции, (21-24 октября 2004 Томск). –Томск: ТГУ, 2004 – С. 128–129.

References

1. Taube P. R., Baranova A.G. Chemistry and microbiology of the water. Moscow, The higher school, 1985, 325 p.

2. From where water? , Chemistry in Russia, 2000, no. 3, p. 13. 3. Tkachev B.P., Water management of Russia, 2001, Vol.

3, no. 5, pp. 45–57. 4. Tikhonov M.V., Tsyro L.V., Andreeva L.N., Aleksandrova S.Ya., Unger F.G., Perspective materials, 2007. no. 4. pp. 92–98. 5. Unger F.G., Andreeva L.N., Aleksandrova S.Ya.,

Tsyro L.V. Multifunctional chemical materials and technologies: Materials of the Russian scientific and practical conference, Tomsk, 2004, pp. 119–120.

6. Unger F.G., Tsyro L.V., Tikhonov M.V., Aleksandrova S.Ya., Afanasyev D.A., Unger A.F., Andreeva L.N., *Polzunovsky messenger*, 2009, no. 3, pp. 77–81.
7. Andreeva L.N., Tsyro L.V., Aleksandrova S.Ya, Unger F.G.

Technologies of energy industry, 2005, no. 5 (24), pp. 98–103.
8. Tsyro L.V., Andreeva L.N., Aleksandrova S.Ya.,
Unger A.F., Water: chemistry and ecology, 2011, no. 4, pp. 66–73.
9. Pat. RF № 2462422, 27.09.2012.

10. Unger F.G., L.N.Andreev L.N. Fundamental aspects of chemistry of oil. Nature of pitches and asphaltenes, Novosibirsk,

Science, 1995, 192 p.
11. Serbinenko M. V., Medvedev A.S., Bilotas O.P., Tsyro L.V., Ilchenko Yu.V., Andreev L.N., Sannikov F.F., Unger F.G., Multifunctional chemical materials and technologies: Materials of the Russian scientific and practical conference, Tomsk, 2004, pp. 128–129.

Рецензенты:

Катаев М.Ю., д.т.н., профессор, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), г. Томск;

Козик В.В., д.т.н., профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет (НИ ТГУ), г. Томск.

Работа поступила в редакцию 08.04.2013.