

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 546.1

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-2-168-177>

Поступило в редакцию 18.02.2021

Received 18.02.2021

Е. В. Воробьёва, А. Д. Воробьёв, И. В. Шестак, Д. В. Чередниченко, С. В. Буча

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**КОМПЛЕКСНЫЙ ХАРАКТЕР ВЛИЯНИЯ ПОЛИКАРБОНОВЫХ
И ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ
И МАГНИЯ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

(Представлено академиком А. В. Бильдюкевичем)

Аннотация. Исследовано влияние водорастворимых органических соединений (адипиновой, полиаспартамовой и фосфоновой кислот) и их композиций на кристаллизацию солей кальция и магния в динамических условиях. Установлено, что индукционный период фазообразования увеличивается в присутствии полиаспартамовой и фосфоновой кислот в 2,3–5,2 раза в диапазоне их содержания от 0,05 до 0,2 ppm. Результаты рентгенофазового анализа и электронно-микроскопического исследования подтверждают изменение фазового состава и морфологии образующегося кристаллического осадка. Установлено, что влияние двухосновной карбоновой кислоты на индукционный период, состав и структуру осадка значительно меньше. Определено, что композиция органических кислот также увеличивает индукционный период фазообразования. Комплексный ингибитор обеспечивает повышение уровня критического пересыщения в системе. Фосфонатные и карбоксильные группы ингибитора взаимодействуют с ионами кальция и магния, блокируют зародыши кристаллизации. При взаимодействии с дикарбоновой кислотой и адсорбцией поликислоты на поверхности образующихся кристаллов микрокристаллы растворяются.

Ключевые слова: адипиновая кислота, полиаспартамовая кислота, фосфоновая кислота, кристаллизация, индукционный период, фазообразование

Для цитирования. Комплексный характер влияния поликарбонových и фосфоновых кислот на кристаллизацию солей кальция и магния в динамических условиях / Е. В. Воробьёва [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 2. – С. 168–177. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-2-168-177>

Elena V. Vorobieva, Artem D. Vorobiev, Irina V. Shestak, Denis V. Cherednichenko, Sviatlana V. Bucha

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**COMPLEX CHARACTER OF THE INFLUENCE OF POLYCARBOXYLIC AND PHOSPHONIC ACIDS
ON THE CRYSTALLIZATION OF CALCIUM AND MAGNESIUM SALTS IN DYNAMIC CONDITIONS**

(Communicated by Academician Alexander V. Bilydukevich)

Abstract. The influence of water-soluble organic compounds (adipic, polyaspartic and phosphonic acids) and their compositions on the crystallization of calcium and magnesium salts in dynamic conditions has been studied. It is found that the induction period of phase formation increases in the presence of polyaspartic and phosphonic acids 2.3–5.2 times in the range of their content from 0.05 to 0.2 ppm. The results of XRD and electron microscopic studies confirm the change in the phase composition and morphology of the crystalline precipitate that is formed. The dibasic carboxylic acid influence on the induction period, composition and structure of the precipitate is much less. It is established that the composition of organic acids also increases the induction period of phase formation. The complex inhibitor provides an increase in the critical supersaturation level in the system. The phosphonic and carboxyl groups of the inhibitor interact with calcium and magnesium ions and block the crystallization nuclei. When interacting with the dicarboxylic acid and polyacid adsorption on the surface of the formed crystals, the microcrystals dissolve.

Keywords: adipic acid, polyaspartic acid, phosphonic acid, crystallization, induction period, phase formation

For citation. Vorobieva E. V., Vorobiev A. D., Shestak I. V., Cherednichenko D. V., Bucha S. V. Complex character of the influence of polycarboxylic and phosphonic acids on the crystallization of calcium and magnesium salts in dynamic conditions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 2, pp. 168–177 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-2-168-177>

Введение. Вопросы исследования процессов кристаллизации актуальны не только с точки зрения целенаправленного выращивания кристаллов с заданной структурой, находящихся применение во многих областях современной техники: в электронной промышленности для получения полупроводниковых соединений, создания совершенных монокристаллов, тонких слоев и пленок в физике полупроводников и т. д. Для ряда отраслей промышленности имеет большое практическое значение обратная задача – ингибирование роста кристаллов в водных растворах солей щелочноземельных металлов в оборотных охлаждающих системах, тепло- и водоснабжении, мембранных системах водоподготовки. Актуальность данных вопросов обусловлена тем, что формирование кристаллических осадков на рабочих поверхностях технологического оборудования и трубопроводов снижает эффективность их работы и повышает затраты энергии на его функционирование [1–3].

В литературе предлагаются различные теоретические модели роста кристаллов, в которых в общем случае учитывается скорость каждой стадии процесса кристаллизации: объемной диффузии, перехода через фазовую границу, образования двумерного зародыша, поверхностной диффузии, диффузии вдоль ступени и, наконец, встраивания в излом. Отсюда следуют разные варианты теоретического рассмотрения роста грани кристалла, в основе каждого из которых лежит учет наиболее медленной стадии роста и влияния других стадий [4; 5].

Однако часто не принимаются во внимание динамические условия формирования кристаллов, которые характерны для практических водооборотных систем. Активное перемешивание среды кристаллизации обеспечивает постоянное максимальное пересыщение раствора на фазовой границе, и перенос вещества в объеме среды исключается как лимитирующая стадия роста кристалла. В данном случае более медленной стадией может быть поверхностно-диффузионная стадия усвоения единиц роста ступенью кристалла. В другом случае лимитирующей стадией может быть объемная диффузия, например, в очень вязкой среде, а локализация частиц на изломах происходит заведомо быстро и т. д. Если скорости процессов соизмеримы, то рост кристаллов происходит в смешанном режиме [6; 7].

В настоящее время накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных о влиянии химических соединений различных классов на кинетику роста кристаллов карбонатов кальция и магния из водных растворов. В качестве ингибиторов роста кристаллов применяют соединения, способные к адсорбции или к встраиванию в поверхностный слой кристаллов с образованием прочных поверхностных комплексов. К наиболее распространенным ингибиторам относятся соли фосфоновых кислот, высокомолекулярные соединения природного (например, гуматы) или синтетического происхождения (полимеры на основе акриловой и малеиновой кислот), комплексоны [6; 8].

Эффективность ингибирования роста кристаллов зависит от химического состава и структуры соединений, входящих в состав ингибитора. Использование одновременно ингибиторов различных классов в некоторых случаях приводит к синергетическому эффекту. В настоящее время являются недостаточно изученными механизмы ингибирующего действия соединений различных классов в отношении кристаллизации солей щелочноземельных металлов в динамических условиях.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния водорастворимых органических соединений (адипиновой, полиаспартамовой и фосфоновой кислот) и их композиций на кристаллизацию солей кальция и магния в динамических условиях.

Материалы и методы исследования. В работе использовали 1 М водные растворы CaCl_2 и NaHCO_3 и 0,1 М раствор $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, приготовленные из солей квалификации ч. д. а. и х. ч., а также водные растворы полиаспартамовой кислоты (ПА), аминотриметиленфосфоновой кислоты (АТМФ), адипиновой кислоты (АК) (Sigma-Aldrich), концентрация которых в исследуемой

системе составляла от 0,05 до 5,0 мг/л. Выбор концентрации растворов солей, вида и количества добавок, их соотношения в смеси обусловлен результатами предыдущих исследований [9; 10].

Осаждение проводили при соотношении $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ равном 3,7, общей жесткости системы 10,7 мг-экв/л и pH 9,0. Величину pH раствора регулировали введением 0,1 М растворов HCl и NaOH. Смесь растворов солей перемешивали, нагревали и термостатировали при температуре 90 °С и перемешивании в течение 0,5; 1,5; 3 ч, после чего осадок отфильтровывали, промывали на фильтре дистиллированной водой. Полученные образцы сушили при комнатной температуре.

Электронно-микроскопическое изображение осадков получали с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM-5610 6 LV (Япония).

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах ДРОН-3 и Advance D8 (Bruker, Германия) с излучением $\text{CuK}_\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$ и $\text{CoK}_\alpha = 1,7902 \text{ \AA}$. Рентгенограммы снимали в интервале от 5 до 75 2θ , со скоростью развертки рентгенограммы 5 град/мин. Обработку данных проводили с использованием программного пакета WinXpov и базы рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2.

Исследование эффективности ингибирующего действия реагентов проводили на установке РМАС (Великобритания), моделирующей процессы осадкообразования в динамических условиях. Растворы солей (хлориды кальция и магния, гидрокарбоната натрия) и ингибитора заданной концентрации подавали в систему. Скорость подачи растворов, жесткость воды (10,7 мг-экв/л), pH (9,0), температура (90 °С) оставались постоянными. После смешивания и нагревания растворов в капилляре образуется осадок карбонатов и возрастает давление в системе, что фиксируется дифференциальным манометром. При достижении значения давления, равного 2 PSI (pound-force per square inch или фунт-сила/квадратный дюйм, 1 PSI = 6894,76 Па), определяли время ($t_{\text{инд}}$), соответствующее индукционному периоду образования твердой фазы. Данный показатель является относительным и характеризует процесс замедления образования осадка в капилляре по сравнению с контрольной системой (без ингибитора). Индукционный период контрольной системы ($t_{\text{конт}}$) составил 720 с. После окончания эксперимента капилляры промывали раствором уксусной кислоты и затем дистиллированной водой. Для получения достоверных результатов каждую систему тестировали 3 раза и при отклонении результатов более чем на 5 % проводили повторные эксперименты.

Результаты и их обсуждение. Данные рентгенофазового анализа показали (рис. 1), что в исследуемой системе, содержащей соли кальция и магния, образуется твердая фаза, основными полиморфными модификациями которой являются магнезиальный кальцит, арагонит и аморфная фаза карбоната кальция. Полиморфный состав осажденного в присутствии ионов магния карбоната кальция обусловлен способностью ионов Mg^{2+} сорбироваться на отрицательно заря-

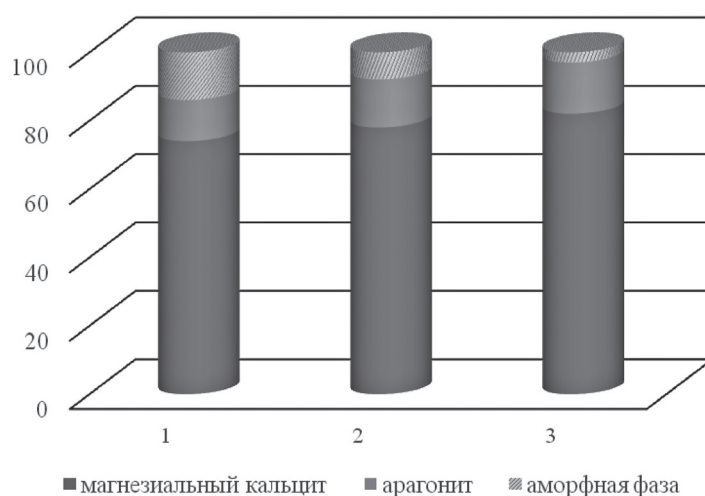


Рис. 1. Состав осадка в зависимости от времени осаждения (мин): 30 (1); 90 (2); 180 (3)

Fig. 1. Sediment composition depending on settling time (min): 30 (1); 90 (2); 180 (3)

женных участках поверхности образовавшихся кристаллов, изоморфно замещая ионы Ca^{2+} в его кристаллической решетке с образованием магнезиального кальцита [11].

В системе, содержащей соли кальция и магния ($\text{pH} = 9,0$; температура $90\text{ }^\circ\text{C}$), в интервале времени от 30 до 180 мин содержание магнезиального кальцита увеличивается с 74 до 82 %, арагонита – с 12 до 15 %, аморфной фазы уменьшается с 14 до 3 % (рис. 1).

Твердая фаза, формирующаяся в исследуемой системе в течение 180 мин, как видно из рис. 2, представлена зернами столбчатого габитуса, которые образуют сростки и друзы. Их анизометрический габитус и тенденция к направленному росту указывают на кристаллическое строение. Наряду с хорошо ограниченными кристаллами в системе присутствуют включения фазы, представленной агрегатами зерен округлой формы. Округлая форма частиц, связанная с изотропией их свойств, позволяет предположить их аморфное строение [12].

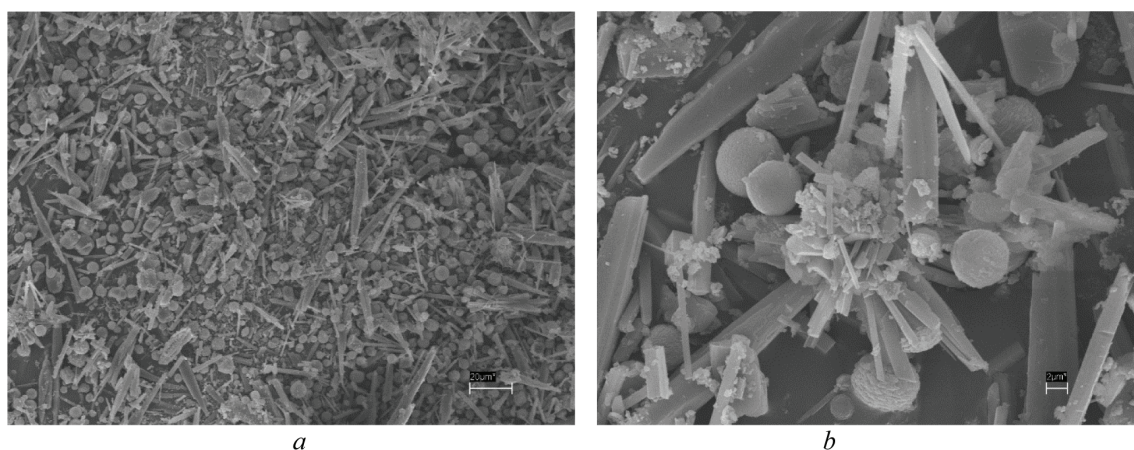


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение осадка при увеличении 1000 (а) и 5000 (б)

Fig. 2. The electron microscopic image of the precipitate with an increase of 1000 (a) and 5000 (b)

В присутствии полиаспартамовой и фосфоновой кислот (рис. 3) в структуре твердой фазы, образующейся в аналогичных условиях, частицы изометрического габитуса, характерного для аморфной структуры, преобладают, тогда как частиц со структурной модификацией столбчатого габитуса со сростками и друзами практически нет. Результаты электронно-микроскопического исследования подтверждают образование преимущественно аморфной твердой фазы в системе, содержащей полиаспартамовую и фосфоновую кислоты.

В механизме ингибирующего действия за основу принимается избирательная сорбция органических молекул на активных центрах образующихся кристаллов. Согласно модели Ленгмюра–Вольмера, молекулы ингибитора адсорбируются на поверхности ядер твердой фазы, затем мигрируют за счет поверхностной диффузии и включаются в кристаллическую решетку в наиболее энергетически выгодных позициях, например, в местах дефектов. В этом случае свободная энергия Гиббса растет, что способствует уменьшению размера микрокристаллов и приводит к их исчезновению.

Также возможна необратимая адсорбция ингибитора на случайных участках поверхности кристалла. Такая адсорбция искажает форму растущих кристаллов, поэтому образуется менее стабильная модификация карбоната кальция [6; 13].

По мнению ряда авторов [7; 14], механизм ингибирующего действия фосфонатов, вероятно, заключается в избирательной сорбции молекул на активных центрах образующихся кристаллов, что препятствует их дальнейшему росту и агрегации. Поскольку пересыщенный раствор, в котором находятся микророзодыши твердой фазы, является системой термодинамически неустойчивой, адсорбция АТМФ способствует смещению равновесия, согласно принципу Ле-Шателье, в сторону растворения зародышей. В результате фосфонат высвобождается для взаимодействия с новыми флуктуациями плотности (зародышами). Этим обстоятельством объясняется эффект

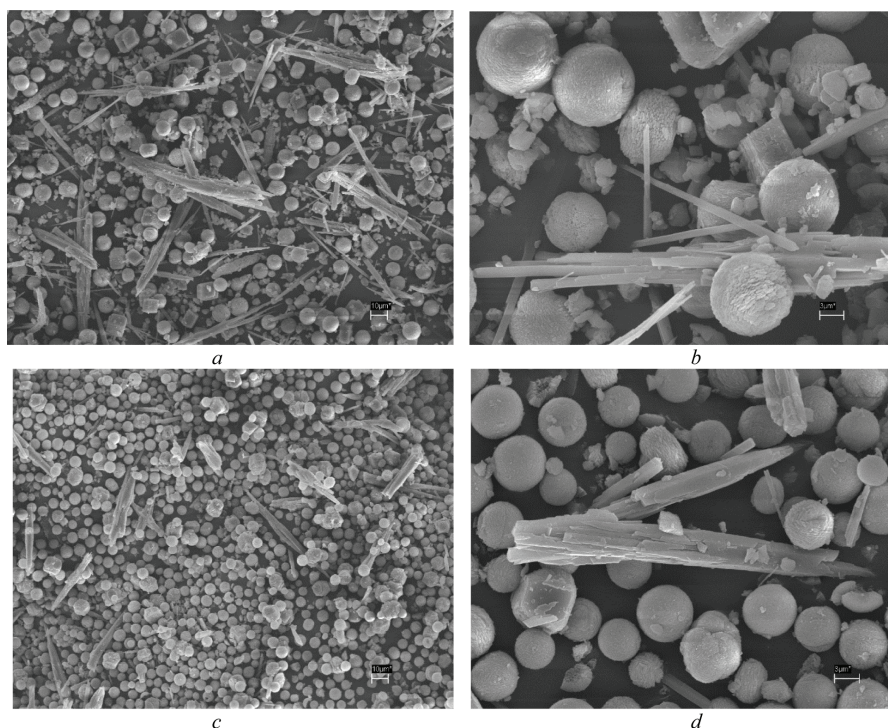


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение осадка, полученного в присутствии ПА (a, b) и АТМФ (c, d). Увеличение: a, c – 1000; b, d – 5000

Fig. 3. The electron microscopic image of the sediment obtained in the presence of PA (a, b) and ATMP (c, d). Magnification: a, c – 1000; b, d – 5000

тивность действия субстехиометрических количеств фосфонатов, так называемый пороговый эффект. Как видно из таблицы и рис. 4, значительное увеличение индукционного периода достигается при относительно небольшом содержании ингибитора.

Как правило, при pH 8–9 одна из трех фосфонатных групп в составе АТМФ является депротонированной- и, благодаря высокому отрицательному заряду, за счет сил электростатического притяжения притягивается к поверхности кристалла, разрушая гидратную оболочку, после чего остальные группы взаимодействуют с ионами, находящимися на поверхности кристалла.

АТМФ является достаточно эффективным ингибитором, что обуславливает его широкое применение на практике. Однако эффективность ингибитора уменьшается с ростом содержания ионов магния в воде в связи с участием фосфоната в образовании нерастворимого осадка, частицы

Индукционный период фазообразования в исследуемой системе, содержащей АТМФ, ПА и АК

The induction period of phase formation in the studied system containing ATMP, PA and AA

Концентрация ингибитора, ppm Inhibitor concentration, ppm	Индукционный период ($t_{\text{инд}}$) и его изменение по сравнению с исходной системой ($t_{\text{инд}} / t_{\text{конт}}$) в присутствии органических добавок Induction period ($t_{\text{инд}}$) and its change in comparison to the initial system ($t_{\text{инд}} / t_{\text{конт}}$) in the presence of organic additives					
	АТМФ		ПА		АК	
	$t_{\text{инд}}, \text{c}$	$t_{\text{инд}} / t_{\text{конт}}$	$t_{\text{инд}}, \text{c}$	$t_{\text{инд}} / t_{\text{конт}}$	$t_{\text{инд}}, \text{c}$	$t_{\text{инд}} / t_{\text{конт}}$
0,05	1850	2,57	1570	2,18	720	1,0
0,1	3300	4,58	1690	2,35	940	1,30
0,2	4070	5,65	3380	4,69	950	1,32
0,5	–	–	3460	4,81	990	1,38
1,0	–	–	–	–	1030	1,43
5,0	–	–	–	–	1060	1,47

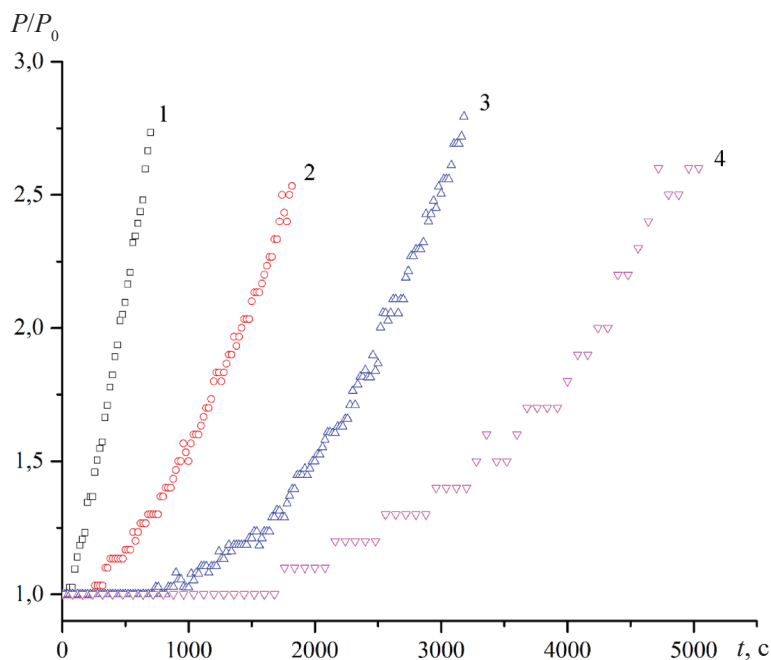


Рис. 4. Индукционный период фазообразования в зависимости от концентрации АТМФ:
1 – контроль; 2 – 0,05 ppm АТМФ; 3 – 0,1 ppm АТМФ; 4 – 0,2 ppm АТМФ

Fig. 4. The induction period of phase formation depending on the concentration of АТМФ:
1 – Control; 2 – 0.05 ppm АТМФ; 3 – 0.1 ppm АТМФ; 4 – 0.2 ppm АТМФ

которого могут выступать в роли центров кристаллизации. Следует учитывать также экологические проблемы, возникающие при использовании фосфонатов, связанные с высоким риском эвтрофикации природных водных систем. В связи с этим увеличение концентрации фосфоновой кислоты в системе с целью повышения эффективности ингибирующего действия нецелесообразно.

Функциональные группы поликислот имеют значительно более низкий заряд по сравнению с фосфоновыми, поэтому для разрушения гидратной оболочки и взаимодействия с поверхностью необходимо наличие определенного количества карбоксильных групп в молекуле. В связи с этим карбоновые кислоты с низким значением молекулярной массы и малым количеством карбоксильных групп не способны эффективно ингибировать осадкообразование. Полученные нами экспериментальные данные (таблица) свидетельствуют о слабом влиянии двухосновной карбоновой кислоты АК на индукционный период, даже при увеличении содержания АК по сравнению с АТМФ в десятки раз.

Твердая фаза, формирующаяся в исследуемой системе в присутствии АК, характеризуется структурной модификацией столбчатого габитуса (рис. 5), что указывает на кристаллическое строение осадка. Отличие от структуры осадка без добавок (рис. 1) может быть обусловлено образованием многочисленных растворимых хелатных комплексов между молекулами карбоновой кислоты и ионами кальция, расположенными в узлах кристаллической решетки.

Благодаря комплексообразующему действию дикарбоновой кислоты происходит выщелачивание ионов кальция, что разрыхляет поверхность осадка и влияет на структуру образовавшихся кристаллов. Дикарбоновые кислоты проявляют более высокое сродство к поверхности частиц карбонатов, чем к свободным ионам в объеме водной системы, что обуславливает их высокую эффективность в качестве средства для удаления отложений накипи. Однако в этом случае вследствие отсутствия «порогового» эффекта возможно стехиометрическое взаимодействие кислот с ионами кальция и магния, что требует высоких концентраций действующего вещества в системе [15–18].

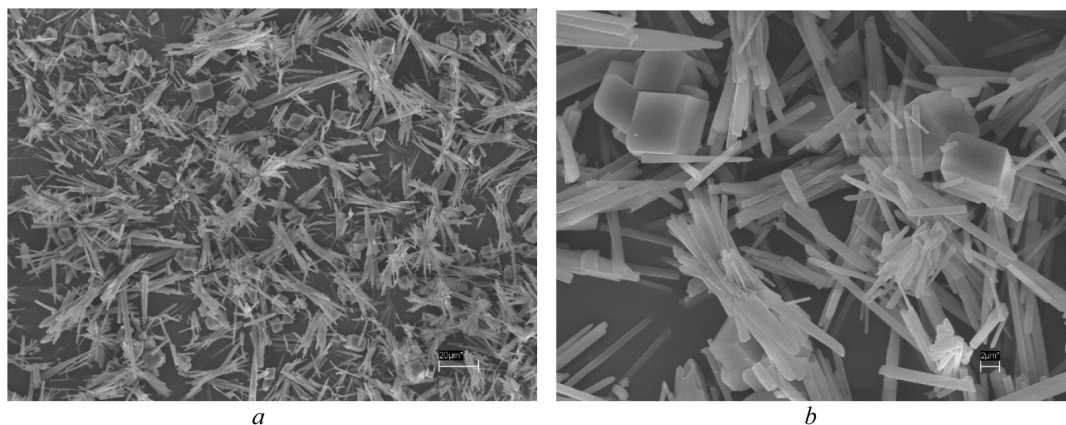


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение осадка, полученного в присутствии АК, при увеличении 1000 (*a*) и 5000 (*b*)

Fig. 5. The electron microscopic image of the precipitate obtained in the presence of AA, at a magnification of 1000 (*a*) and 5000 (*b*)

Индукционный период фазообразования в исследуемой системе, содержащей поликарбоную кислоту, при увеличении концентрации последней от 0,05 до 0,5 ppm возрастает в 2,2–4,8 раза. Полимер содержит большое количество заряженных карбоксильных групп, расположенных на объемной макромолекуле. Благодаря этому соединение эффективно встраивается в ступени и выступы на поверхности зародышей, что препятствует взаимодействию поверхности с карбонат- и гидрокарбонат-ионами и замедляет рост кристаллов. Кроме того, участки углеводородной цепи поликислоты с заряженными карбоксильными группами способствуют формированию за-

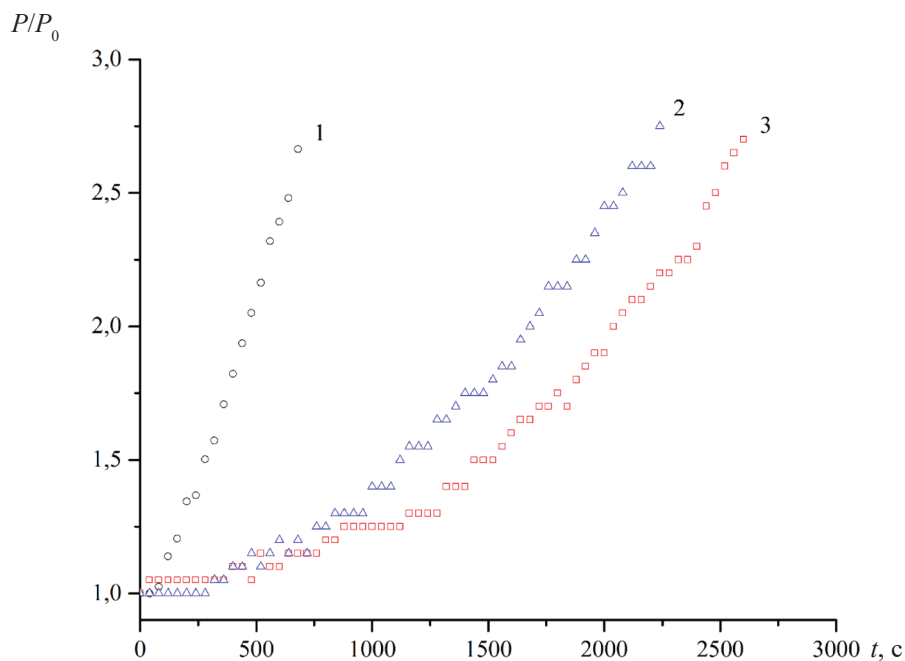


Рис. 6. Индукционный период фазообразования в исследуемых системах: 1 – контрольная исследуемая система; 2 – система с комплексным органическим ингибитором с содержанием компонентов: АТМФ 0,05 ppm; ПА 0,05 ppm; АК 1,0 ppm; 3 – система с комплексным органическим ингибитором с содержанием компонентов: АТМФ 0,05 ppm; ПА 0,1 ppm; АК 1,0 ppm

Fig. 6. The induction period of phase formation in the systems under study: 1 – Control system under study; 2 – system with a complex organic inhibitor containing components: ATMP 0.05 ppm; PA 0.05 ppm; AK 1.0 ppm; 3 – system with a complex organic inhibitor containing components: ATMP 0.05 ppm; PA 0.1 ppm; AK 1.0 ppm

ряженного адсорбционного слоя на поверхности кристаллов, что обуславливает важное свойство данного класса ингибиторов – высокую дисперсионную емкость [10].

Увеличение концентрации ПА в системе для повышения эффективности ингибирующего действия более оправданно, чем в случае в АТМФ, в связи со способностью полимера к биоразложению [19].

Комплексный органический ингибитор, содержащий АТМФ и ПА с минимальной концентрацией (0,05 ppm) и АК (1,0 ppm), увеличивает индукционный период фазообразования в 3,7 раза по сравнению с системой без добавок (рис. 6), в 1,4; 1,6 и 2,6 раза по сравнению с ПА, АТМФ и АК соответственно при одинаковом их содержании в системе. Увеличение ингибирующего действия комплексного ингибитора по сравнению с компонентами в индивидуальном состоянии обусловлено тем, что в системе одновременно реализуется «пороговый» механизм, когда раствор находится в пересыщенном состоянии без образования осадка, и комплексообразование органической кислоты с ионами кальция и магния, задерживающее кристаллизацию. Основными функциями поликарбоновой кислоты является не только встраивание карбоксилатных анионов в кристаллическую решетку карбоната кальция и хемосорбционное замещение карбонат-ионов, что обуславливает ингибирование перекристаллизации аморфной фазы в кальцит, но и формирование полимерных адсорбционных структур на поверхности образующихся кристаллов.

Присутствие в кристаллизующейся системе композиций органических кислот способствует формированию мелких шарообразных частиц твердой фазы, которые в меньшей степени агрегируют по сравнению с кубическими или игольчатыми кристаллами и в динамических условиях водооборотных систем легко уносятся с потоком воды из системы.

Заключение. Индукционный период фазообразования в динамических условиях в системе, содержащей соли кальция и магния, увеличивается в присутствии полиаспартамовой и фосфоновой кислот в 2,3–5,2 раза в диапазоне их содержания от 0,05 до 0,2 ppm. Результаты РФА и электронно-микроскопического исследования подтверждают изменение фазового состава и морфологии кристаллического осадка и образование преимущественно аморфной твердой фазы. Влияние двухосновной карбоновой кислоты на индукционный период, состав и структуру осадка значительно менее выражено.

Композиция органических кислот увеличивает индукционный период фазообразования в 3,7 раза по сравнению с системой без добавок, в 1,4; 1,6 и 2,6 раза по сравнению с ПА, АТМФ и АК соответственно при одинаковом их содержании в системе. Комплексный ингибитор обеспечивает повышение уровня критического пересыщения в системе вследствие взаимодействия фосфонатных и карбоксильных групп с ионами кальция и магния, блокировки зародышей кристаллизации фосфонатами, растворения микрокристаллов при взаимодействии с дикарбоновой кислотой и адсорбции поликислоты на поверхности образующихся кристаллов.

Список использованных источников

1. Первов, А. Г. Водоснабжение промышленных предприятий / А. Г. Первов. – Москва, 2019. – 378 с.
2. Орлов, В. А. Диагностика трубопроводных сетей / В. А. Орлов, К. Е. Хренов. – Москва, 2018. – 100 с.
3. Basile, A. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications* / A. Basile, A. Cassano, K. Rastogi. – Woodhead Publishing, 2015. – 666 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16469-0>
4. Alexandrov, D. V. To the theory of underwater ice evolution, or nonlinear dynamics of “false bottoms” / D. V. Alexandrov, I. G. Nizovtseva // *Int. J. Heat Mass Trans.* – 2008. – Vol. 51, N 21–22. – P. 5204–5208. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.11.061>
5. Galenko, P. K. Traveling wave profiles for a crystalline front invading liquid states: Analytical and numerical solutions / P. K. Galenko, F. I. Sanches, K. R. Elder // *Physica D.* – 2015. – Vol. 308. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.physd.2015.06.002>
6. Meier, K. A molecular dynamics simulation study of the self-diffusion coefficient and viscosity of the Lennard-Jones fluid / K. Meier, A. Laesecke, S. Kabelac // *Int. J. Thermophys.* – 2001. – Vol. 22, N 1. – P. 161–173. <https://doi.org/10.1023/a:1006715921252>
7. Воробьев, А. Д. Стабилизация охлаждающих водооборотных систем фосфорорганическими соединениями / А. Д. Воробьев, О. Б. Дормешкин, Е. В. Воробьев // *Журн. прикладной химии.* – 2013. – Т. 86, № 5. – С. 766–770.
8. Chen, T. Assessing the effect of on scale formation–bulk precipitation and surface deposition / T. Chen, A. Neville, M. Yuan // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – Vol. 275, N 1–2. – P. e1341–e1347. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.169>

9. Воробьев, А. Д. Оценка эффективности ингибиторов осадкообразования в условиях моделирования охлаждающего водооборотного цикла / А. Д. Воробьев, О. Б. Дормешкин // *Selected publications from the Water Harmony Project: Water Research and Technology*, 2015. – С. 284–290.
10. Влияние полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля на кристаллизацию карбонатов кальция и магния / И. В. Шестак [и др.]. // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2010. – Т. 54, № 2. – С. 77–81.
11. Карбонаты: минералогия и химия / Р. Дж. Ридер [и др.]. – Москва, 1987. – 494 с.
12. *In Situ* Characterisation of Calcite Growth And Inhibition Using Atomic Force Microscopy / M. M. Reyhani [et al.] // *Int. J. Mod. Phys. B*. – 2002. – Vol. 16, N 01n02. – P. 25–33. <https://doi.org/10.1142/s021797920200941x>
13. Baidakov, V. G. The self-diffusion coefficient in metastable states of a Lennard–Jones fluid / V. G. Baidakov, Z. R. Kozlova // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 500, N 1–3. – P. 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.09.066>
14. Guo, J. Inhibition of Calcium Carbonate Nucleation with Aminophosphonates at High Temperature, pH and Ionic Strength / J. Guo, S. J. Severtson // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2004. – Vol. 43, N 17. – P. 5411–5417. <https://doi.org/10.1021/ie049787i>
15. Определение порогового эффекта антискалантов в процессе спонтанной кристаллизации солей кальция / А. Э. Коваленко [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30, № 3. – С. 111–112.
16. Weijnen, M. P. C. The influence of various polyelectrolytes on the precipitation of gypsum / M. P. C. Weijnen, G. M. van Rosmalen // *Desalination*. – 1985. – Vol. 54. – P. 239–261. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(85\)80021-7](https://doi.org/10.1016/0011-9164(85)80021-7)
17. Фрейдлин, Г. Н. Алифатические дикарбоновые кислоты / Г. Н. Фрейдлин. – Москва, 1978. – 264 с.
18. Штукенберг, А. Г. Ростовая диссимметризация кристаллов / А. Г. Штукенберг // *Природа*. – 2002. – № 6. – С. 16–21.
19. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов / О. А. Ермолович [и др.] // *Биотехнология*. – 2005. – № 4. – С. 47–54.

References

1. Pervov A. G. *Water supply of industrial enterprises*. Moscow, 2019. 378 p. (in Russian).
2. Orlov V. A., Khrenov K. E. *Diagnostics of pipeline networks*. Moscow, 2018. 100 p. (in Russian).
3. Basile A., Cassano A., Rastogi K. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*. Woodhead Publishing, 2015. 666 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16469-0>
4. Alexandrov D. V., Nizovtseva I. G. To the theory of underwater ice evolution, or nonlinear dynamics of “false bottoms”. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2008, vol. 51, no. 21–22, pp. 5204–5208. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.11.061>
5. Galenko P. K., Sanches F. I., Elder K. R. Traveling wave profiles for a crystalline front invading liquid states: Analytical and numerical solutions. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 2015, vol. 308, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.physd.2015.06.002>
6. Meier K., Laesecke A., Kabelac S. A molecular dynamics simulation study of the self-diffusion coefficient and viscosity of the Lennard–Jones fluid. *International Journal of Thermophysics*, 2001, vol. 22, no. 1, pp. 161–173. <https://doi.org/10.1023/a:1006715921252>
7. Vorobiov A. D., Dormeshkin O. B., Vorobieva E. V. Stabilization of Cooling Water-Circulation Systems with Organophosphorus Compounds. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 5, pp. 713–717. <https://doi.org/10.1134/s1070427213050170>
8. Chen T., Neville A., Yuan M. Assessing the effect of on scale formation–bulk precipitation and surface deposition. *Journal of Crystal Growth*, 2005, vol. 275, no. 1–2, pp. e1341–e1347. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.169>
9. Vorobiev A. D., Dormeshkin O. B. Evaluation of the effectiveness of sediment inhibitors in the conditions of modeling a cooling water cycle. *Selected publications from the Water Harmony Project: Water Research and Technology*, 2015, pp. 284–290 (in Russian).
10. Shestak I. V., Vorobieva E. V., Basalyha I. I., Krutko N. P., Kulbitskaya L. V. Polyacrylic acid and polyethylene glycol influence on the crystallization of calcium carbonates and magnesium. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2010, vol. 54, no. 2, pp. 77–81 (in Russian).
11. Reeder R. J., ed. *Carbonates: mineralogy and chemistry*. Mineralogical Society of America, 1983. 394 p.
12. Reyhani M. M., Oliveira A., Parkinson G. M., Jones F., Rohl A. L., Ogden M. I. *In Situ* Characterization of Calcite Growth And Inhibition Using Atomic Force Microscopy. *International Journal of Modern Physics B*, 2002, vol. 16, no. 01n02, pp. 25–33. <https://doi.org/10.1142/s021797920200941x>
13. Baidakov V. G., Kozlova Z. R. The self-diffusion coefficient in metastable states of a Lennard–Jones fluid. *Chemical Physics Letters*, 2010, vol. 500, no. 1–3, pp. 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.09.066>
14. Guo J., Severtson S. J. Inhibition of Calcium Carbonate Nucleation with Aminophosphonates at High Temperature, pH and Ionic Strength. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, no. 17, pp. 5411–5417. <https://doi.org/10.1021/ie049787i>
15. Kovalenko A. E., Mastrukov M. V., Gorbacheva D. N., Kekin P. A., Pochitalkina I. A. Determination of the threshold effect of antiscalants in the process of spontaneous crystallization of salts. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2016, vol. 30, no. 3, pp. 111–112 (in Russian).
16. Weijnen M. P. C., van Rosmalen G. M. The influence of various polyelectrolytes on the precipitation of gypsum. *Desalination*, 1985, vol. 54, pp. 239–261. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(85\)80021-7](https://doi.org/10.1016/0011-9164(85)80021-7)
17. Freidlin G. N. *Aliphatic dicarboxylic acids*. Moscow, 1978. 264 p. (in Russian).

18. Shtukenberg A. G. Growth dissymmetrization of crystals. *Priroda* [Nature], 2002, no. 6, pp. 16–21 (in Russian).

19. Ermolovich O. A., Makarevich A. V., Goncharova E. P., Vlasova G. M. Methods for analyzing of biodegradability of polymeric materials. *Biotechnology in Russia*, 2005, no. 4, pp. 62–72.

Информация об авторах

Воробьева Елена Викторовна – д-р хим. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by.

Воробьев Артем Дмитриевич – канд. хим. наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tommy.vrb@gmail.com.

Шестак Ирина Васильевна – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irishka.shastak@gmail.com.

Чередниченко Денис Викторович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by.

Буча Светлана Васильевна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bucha1003@gmail.com.

Information about the authors

Vorobieva Elena V. – D. Sc. (Chemistry), Associate professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by.

Vorobiev Artem D. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tommy.vrb@gmail.com.

Shestak Irina V. – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irishka.shastak@gmail.com.

Cherednichenko Denis V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by.

Bucha Sviatlana V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bucha1003@gmail.com.