

Научная статья

УДК 541.64+542.952

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-127-137>

## Влияние натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и хлорида натрия на осаждение сульфата кальция из его пересыщенных растворов

Владислав Андреевич Ширинкин<sup>1</sup>, Наталья Сергеевна Кистанова<sup>1</sup>, Ольга Станиславовна Кудряшова<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия<sup>2</sup>Пермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова, Пермь, Россия

**Аннотация.** Исследовано влияние натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы со степенью полимеризации 1000 (КМЦ-1000) на осаждение сульфата кальция из его пересыщенных растворов, содержащих 0,7, 1,5 и 2,0 моль/л хлорида натрия, при 25°C. Эффективность ингибирования КМЦ-1000 (0,5 и 1,0 г/л) установлена по изменению концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в процессе спонтанной кристаллизации сульфата кальция из растворов, соотношение  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}]$  в которых равно 0,26 : 0,15 и 0,35 : 0,15. Установлено, что избыток  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе приводит к уменьшению индукционного периода кристаллизации. Присутствие в растворе хлорида натрия в концентрации 0,7 моль/л позволяет увеличить время удерживания сульфата кальция в растворе от нескольких минут до одного часа при соотношении  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}]$  равным 0,35 : 0,15 и концентрации полимера 1,0 г/л. Повышение концентрации хлорида натрия до 2,0 моль/л не приводит к изменению индукционного периода кристаллизации соли. Это позволяет готовить пересыщенные растворы сульфата кальция с использованием рассолов и применять их при тампонировании пород в районах калийных рудников. Методом рентгенофазового анализа подтверждено, что сульфат кальция осаждается в форме дигидрата.

**Ключевые слова:** сульфат кальция; гипс; хлорид натрия; ингибиторы кристаллизации; натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы; геохимический барьер.

**Для цитирования:** Ширинкин В.А., Кистанова Н.С., Кудряшова О.С. Влияние натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и хлорида натрия на осаждение сульфата кальция из его пересыщенных растворов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 3. С. 127–137. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-127-137>.

OriginalArticle

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-127-137>

## The influence of sodium carboxymethylcellulose and sodium chloride on the precipitation of calcium sulfate from its supersaturation solutions

Vladislav A. Shirinkin<sup>1</sup>, Natalya S. Kistanova<sup>1</sup>, Olga S. Kudryashova<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Perm State University, Perm, Russia<sup>2</sup>Perm State Agrarian Technological University, Perm, Russia

**Abstract.** The crystallization of gypsum from supersaturated solutions in dependence on the molar  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}]$  ratio 0,26 : 0,15 and 0,35 : 0,15 in the presence of the sodium carboxymethylcellulose (CMC, with the degree of polymerization of 1000 units) and NaCl was investigated at 25°C. The efficiency of inhibition was estimated from measurements of change in  $\text{Ca}^{2+}$  concentration during the precipitation process. It was found that increasing the calcium ions content in solution compared to sulfate ions results in decrease in the induction period of crystallization. At a polymer concentration of 1,0 g/L and sodium chloride concentration of 0,7 mol/l the induction period of gypsum crystallisation in a supersaturation of the calcium sulfate solution with the molar rate of  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}]$  of 0,35 : 0,15 increases from several minutes to one hour. Further increasing the sodium chloride concentration up to 2,0 mol/l did not result in change in the induction period of crystallization. This enables the preparation of supersaturated calcium chloride solutions using brines for the sealing of porous rocks, cracks, and joints of soil formations. The results of the phase analysis confirmed that salt precipitates in the form of gypsum.

**Key words:** calcium sulfate; gypsum; sodium chloride; inhibitors of crystallization; sodium carboxymethylcellulose; geochemical barrier.

**For citation:** Shirinkin, V.A., Kistanova, N.S. and Kudryashova, O.S. (2022) "The influence of sodium carboxymethylcellulose and sodium chloride on the precipitation of calcium sulfate from its supersaturation solutions", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 127–137. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-127-137>.



Во многих промышленных процессах, особенно при обессеривании дымовых газов, образуются сточные воды, содержащие значительные количества сульфата натрия и аммония. Отходами содового производства являются так называемые «белые моря», состоящие в основном их хлоридов кальция и натрия. В настоящее время эти промышленные сточные воды не регенерируются. В твердом или жидком виде их накопление создает опасность вторичного загрязнения окружающей среды. Альтернативный способ переработки сточных вод – это создание геохимических барьеров, представляющих собой участки земной коры, на которых происходит уменьшение миграционной способности отдельных элементов и их избирательное накопление вплоть до образования промышленных рудных тел.

Как известно, при разработке месторождений полезных ископаемых геохимические барьеры позволяют снизить водопроницаемость породы в солевых, угольных, алмазных шахтах, карьерах, нефтяных скважинах [1–4]. Техногенные геохимические барьеры формируют путем закачивания промышленных стоков в водоносные горизонты, цементации грунтов составами на основе портландцемента, глин, синтетических смол, жидкого стекла, полимеров [5–9]. В основе новой технологии создания геохимических барьеров лежат процессы минералообразования, где в качестве тампонажных составов используют пересыщенные растворы сульфата кальция [10–14]. Несмотря на относительно высокую растворимость гипса, образованный им изолирующий слой стабилен длительное время. При закачивании пересыщенного раствора малорастворимой соли с ингибитором кристаллизации в скважину взаимо-

действие с материалом породы приводит к деактивации ингибитора. Раствор становится нестабильным, происходит спонтанная кристаллизация соли с герметизацией породы во всем объеме порового пространства.

На процесс кристаллизации сульфата кальция из растворов существенное влияние оказывает степень пересыщения [8–10], температура [11, 13, 15], ионная сила раствора [16–20], а также природа и концентрация ингибитора [21–26]. Ингибиторы не увеличивают растворимость соли, но влияют на кинетику кристаллизации, процесс зародышеобразования и рост кристаллов. В настоящее время отсутствуют какие-либо убедительные представления о механизме ингибирования процесса кристаллизации. Многочисленные исследования показывают, что наиболее эффективными ингибиторами кристаллизации гипса являются полимерные молекулы [27–29], содержащие карбоксильные группы, фосфорсодержащие полиэферы. В работах [32–35] показано, что присутствие ионов магния, кадмия, железа, хрома способствует торможению реакции осаждения дигидрата сульфата кальция. Обнаружено, что присутствие хлорида натрия в растворах усиливает ингибирующее действие неорганических и органических добавок. Обнаружен синергетический эффект, который наблюдается в растворах сульфата кальция при совместном присутствии карбоксиметилцеллюлозы и хлорида натрия. Эффективность натриевой соликарбоксиметилцеллюлозы со степенью полимеризации 1000 (КМЦ-1000) как ингибитора кристаллизации можно объяснить наличием в полимерной цепи большего числа карбоксильных групп, которые способны не только связывать ионы кальция в комплексы, но и адсорбироваться на поверхно-

сти зародышей кристаллов, блокируя их дальнейший рост. Присутствие хлорида натрия в растворе увеличивает до некоторого предельного значения растворимость сульфата кальция за счет снижения активности ионов кальция и сульфат-ионов в растворе.

### Экспериментальная часть

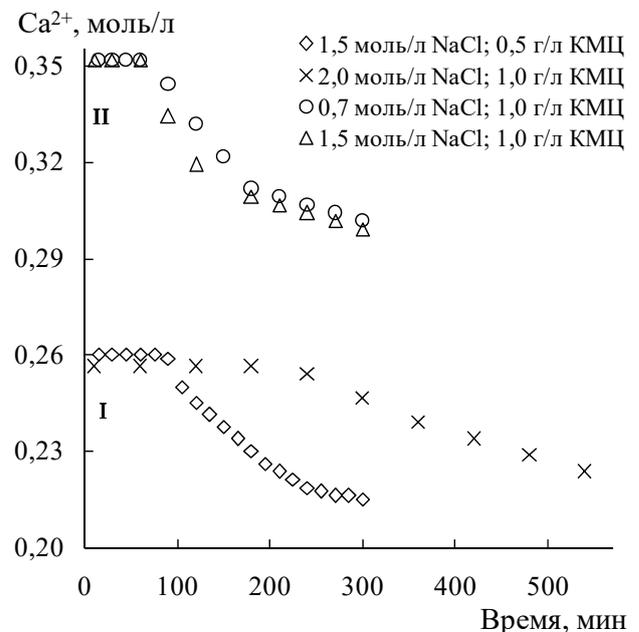
Изучение влияния КМЦ-1000 (в концентрации 0,1, 0,5 и 1,0 г/л) в присутствии хлорида натрия (0,0, 0,7, 1,5 и 2,0 моль/л) на осаждение  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проводили из пересыщенных растворов, содержащих 0,15 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а также 0,26 и 0,35 моль/л  $\text{CaCl}_2$ . Исходные растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$  готовили из соответствующих солей квалификации «хч» и «ч». Концентрацию ионов кальция в растворе устанавливали титриметрическим методом с ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т в хлоридно-аммиачном буферном растворе с  $\text{pH} = 10$  [36]. Во всех экспериментах КМЦ-1000 и  $\text{NaCl}$  вводили в раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , к которому затем добавляли равный объем  $\text{CaCl}_2$ .

Первую серию экспериментов по определению величины индукционного периода кристаллизации проводили визуальным методом, считая, что появление первого и последующих кристаллов с момента приготовления растворов при средних и высоких пересыщениях практически совпадает с началом массовой кристаллизации. Исследование проводили при комнатной температуре 23–25 °С. Суммарный объем смеси составил 50 мл.

Дальнейшее исследование влияния КМЦ-1000 на скорость зародышеобразования и роста кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из пересыщенных растворов проводили, количественно контролируя изменение концентрации ионов кальция в растворе с течением времени. Пересыщенные рас-

творы  $\text{CaSO}_4$  готовили смешиванием равных объемов (50 мл) растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в плоскодонных колбах объемом 250 мл. Исследование проводили при 25 °С, температуру исходного и рабочего растворов поддерживали с точностью ( $\pm 0,1$  °С) с помощью циркуляторного термостата LOIPLT-300 с внешним охлаждением. В процессе осаждения соли через определенные промежутки времени из колбы отбирали аликвоты объемом 2 мл и определяли содержание ионов кальция комплексометрическим методом. Величину индукционного периода кристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  устанавливали по наклону линейного участка графика изменения концентрации ионов кальция во времени (см. рисунок). Каждый эксперимент повторяли не менее трех раз.

Состав кристаллизующейся твердой фазы определен на дифрактометре D8 Advance ECO Bruker.



Спонтанная кристаллизация  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из пересыщенных растворов с соотношением  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}] = 0,26 : 0,15$  (I) и  $0,35 : 0,15$  (II) в присутствии КМЦ-1000 и хлорида натрия

### Результаты и их обсуждение

Определение величины индукционного периода кристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из пересыщенных растворов визуальным методом показало, что необходимое время удерживания соли в растворе можно достичь, варьируя концентрацию добавок и соотношение  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}]$ . Результаты исследования сведены в таблицу. Предполагая, что время, необходимое для приготовления и закачивания тампонажного раствора составляет несколько часов, дальнейшее исследование ингибирования кристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проводили при концентрации КМЦ-10000,5 и 1,0 г/л; хлорида натрия 0,7, 1,5 и 2,0 моль/л (см. таблицу).

Кривые спонтанной кристаллизации гипса из пересыщенных растворов с соотношением  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}]$  равным 0,26 : 0,15 и 0,35 : 0,15, содержащих КМЦ-1000 в количестве 0,5 и

1,0 г/л и хлорида натрия 0,7, 1,5 и 2,0 моль/л представлены на рисунке. При содержании ионов кальция 0,26 моль/л повышение концентрации КМЦ-1000 в два раза замедляет не только скорость зародышеобразования (увеличивается горизонтальный участок), но и скорость роста кристаллов (наклон прямолинейного участка, кривой роста кристаллов, уменьшается).

В растворах с соотношением  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}]$  равным 0,26 : 0,15 при концентрации КМЦ-1000 1,0 г/л увеличение содержания хлорида натрия в два раза не приводит к изменению времени удерживания сульфата кальция в растворе. Таким образом, увеличение отношения  $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}]$  нивелирует влияние хлорида натрия на ингибирующую способность КМЦ-1000, значительный ингибирующий эффект проявляется при концентрациях более 0,5 г/л (см. таблицу).

**Влияние КМЦ-1000 и хлорида натрия на величину индукционного периода кристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из пересыщенных растворов**

$\text{Ca}^{2+}$ , моль/л	КМЦ-1000, г/л	$\tau_{\text{инд.}}$ , мин	$\text{Ca}^{2+}$ , моль/л	КМЦ-1000, г/л	$\tau_{\text{инд.}}$ , мин	$\text{Ca}^{2+}$ , моль/л	КМЦ-1000, г/л	$\tau_{\text{инд.}}$ , мин
0,0 моль/л NaCl								
0,15	0,1	< 15 [2]	0,26	0,1	–	0,35	0,1	< 10*
	0,5	100 [2]; 60 [1]		0,5	–		0,5	< 10*
	1,0	210 [1]		1,0	–		1,0	< 10*
0,7 моль/л NaCl								
0,15	0,1	60 [2]	0,26	0,1	< 10*	0,35	0,1	< 10*
	0,5	630 [2]		0,5	< 10*		0,5	< 10*
	1,0	–		1,0	< 210*		1,0	63**
1,5 моль/л NaCl								
0,15	0,1	32 [2]	0,26	0,1	< 10	0,35	0,1	< 10*
	0,5	> 720 [2]		0,5	80**		0,5	< 10*
	1,0	–		1,0	< 210*		1,0	55**
2,0 моль/л NaCl								
0,15	0,1	–	0,26	0,1	< 10*	0,35	0,1	< 10*
	0,5	–		0,5	< 18*		0,5	< 10*
	1,0	–		1,0	208**		1,0	< 40*

\* – индукционный период кристаллизации фиксировали с момента приготовления пересыщенного раствора до появления первых кристаллов соли;

\*\* – время начала кристаллизации устанавливали по изменению концентрации ионов кальция в растворе

### Заключение

Исследование влияния КМЦ-1000 в присутствии хлорида натрия на осаждение сульфата кальция из его пересыщенных растворов показало возможность использования полимера в качестве ингибитора кристаллизации. Величина индукционного периода кристаллизации позволила количественно оценить эффективность полимера. Установлено, что увеличение отношения  $[Ca^{2+}] : [SO_4^{2-}]$  приводит к уменьшению индукционного периода кристаллизации в 3–8 раз. Присутствие в растворе хлорида натрия в концентрации 0,7 моль/л позволяет увеличить время удерживания сульфата кальция в растворе от нескольких минут до одного часа при соотношении  $[Ca^{2+}] : [SO_4^{2-}]$  равным 0,35 : 0,15 и концентрации полимера 1,0 г/л. Согласно по-

лученным экспериментальным данным дальнейшее увеличение концентрации хлорида натрия до 2,0 моль/л в растворах с избытком ионов кальция по отношению к сульфат-ионам не приводит к изменению индукционного периода кристаллизации соли. Это позволяет готовить пересыщенные растворы сульфата кальция с использованием рассолов, и использовать их при тампонировании пород в районах калийных рудников.

Создание механических техногенных барьеров на основе отходов и побочных продуктов химических производств позволит комплексно использовать минеральные ресурсы, а также снизить уровень загрязнения в окружающей среде в районах разработки полезных ископаемых.

### Список источников

1. *Manassero V.* An overview on grouting techniques // Proceedings of the IV Meeting Crystallization Technologies for Prevention of salt water intrusion. Scanzano Jonico, Italia, 2002. P. 9–21.
2. *Максимович Н.Г.* Очистка сточных вод россыпных месторождений с помощью механических геохимических барьеров // Горный журнал. 2007. № 4. С. 77–78.
3. *Yeung A.T.* Remediation technologies for contaminated sites // In Proceedings of the International Symposium on Geoenvironmental Engineering (ISGE2009). Hangzhou, China, 8–10 September 2009. P. 328–369.
4. *Каймин Е.П., Захарова Е.В., Константинова Л.И. и др.* Использование кремниевой кислоты для создания противодиффузионной завесы в песчаном горизонте // Геология. 2007. № 2. С. 137–142.
5. *Ziegenbalg G.* Grouting with mineral-forming solutions – a new technique for sealing porous and fractured rock by directed crystallization processes // Developments in Water Science. Underground Injection Science and Technology. 2005. Vol. 52. P. 341–358.
6. *Chen T., Chen P., Montgomerie H., et al.* New product development for oil field application // Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches / Amajad Z., Demadis K.D. editors. Amsterdam, 2015. P. 223–238. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63228-9.00010-3>.
7. *Ziegenbalg G.* Directed and controlled crystallisation of slightly soluble Minerals – a new technology to seal water inflows and to immobilize contaminants // 10th International Mine Water Association Congress. Proceedings. Karlsbad, Czech Republic, 2008. P. 55–58.

8. Freyer D., Voigt W. Crystallization and phase stability of CaSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub> – based salts // Monatshefte für Chemie. 2003. Vol. 134. P. 693–719. <https://doi.org/10.1007/s00706-003-0590-3>.
9. Malaie K., Shojaei O., Iranpour S., et al. Crystal growth inhibition of gypsum under normal conditions and high supersaturations by a copolymer of phosphino-polycarboxylic acid // Heliyon. 2021. № 7. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06064>.
10. Ziegenheim Sz., Peintler G., Palinko I., et al. The kinetics of the precipitation of gypsum, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, over a wide range of reactant concentration // Reaction kinetics, mechanisms and catalysis. 2020. Vol. 131. P. 75–88. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01838-0>.
11. Lancia A., Musmarra D., Prisciandaro M. Measuring induction period for calcium sulfate dihydrate precipitation // AIChE Journal. 1999. Vol. 45. P. 390–397.
12. Maksimovich N.G., Kudryashova O.S., Khmurchik V.T., et al. Innovative Techniques of Ground Infiltration Characteristics Reduction with Chemical and Biotechnological Precipitation of Calcium Salts // Proceedings of the International Perm Forum "Science and Global Challenges of the 21st Century". Perm, Russia, 2021. P. 270–276. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-89477-1\\_26](https://doi.org/10.1007/978-3-030-89477-1_26).
13. Klepetsanis P.G., Dalas E., Koutsoukos G. Role of temperature in the spontaneous precipitation of calcium sulfate dihydrate // Langmuir. 1999. Vol. 15. P. 1534–1540. <https://doi.org/10.1021/la9800912>.
14. Kudryashova O.S., Elokhov A.M., Khayrulina E.A., et al. Composition for rock grouting based on insoluble calcium salts for groundwater protection // Environmental Earth Sciences. 2021. Vol. 80. Art. 205. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09502-z>.
15. Bock E. On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25 °C, 30°C, 40 °C, and 50°C // Canadian journal of chemistry. 1961. Vol. 39. P. 1746–1751.
16. Sheikholeslami R., Ong H.W.K. Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M // Desalination. 2003. Vol. 157. P. 217–234.
17. Dai Z., Kan A.T., Shi W., et al. Solubility Measurements and Predictions of Gypsum, Anhydrite, and Calcite Over Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Ionic Strength with Mixed Electrolytes // Rock Mechanics and Rock Engineering. 2016. Vol. 50. P. 327–339. <https://doi.org/10.1007/s00603-016-1123-9>.
18. Hamdona S.K., Hadad O.A. Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions // Desalination. 2008. Vol. 228. P. 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.008>.
19. He S., Oddo J.E., Tomson M.B. The inhibition of gypsum and barite nucleation in NaCl brines at temperatures from 25 to 90°C // Applied Geochemistry. 1994. Vol. 9. P. 561–567.
20. Reiss A.G., Gavrieli I., Rosenberg Y.O., Reznik I.J., et al. Gypsum Precipitation under Saline Conditions: Thermodynamics, Kinetics, Morphology, and Size Distribution // Minerals. 2021. Vol. 11(2). Art. 141. <https://doi.org/10.3390/min11020141>.
21. McCartney E.R., Alexander A.E. The effect of additives upon the process of crystallization. I. Crystallization of calcium sulfate // Journal of Colloid Science. 1958. Vol. 13. P. 383–396. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(58\)90047-3](https://doi.org/10.1016/0095-8522(58)90047-3).

22. *Abd-El-Khalek D.E., Abd-El-Nabey B.A., Abdel-kawi M.A., et al.* The inhibition of crystal growth of gypsum and barite scales in industrial water systems using green antiscalant // *Water Supply*. 2019. Vol. 19(7). P. 2140–2146. <https://doi.org/10.2166/ws.2019.094>.
23. *Zhao Y., Jia L., Liu K., et al.* Inhibition of calcium sulfate scale by poly (citric acid) // *Desalination*. 2016. Vol. 392. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.04.010>.
24. *Chauhan K., Kumar R., Kumar M., et al.* Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium inhibition // *Desalination*. 2012. Vol. 305. P. 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.042>.
25. *Hasson D., Shemer H., Sher A.* State of the art of friendly «green» scale control inhibitors: a review article // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50. P. 7601–7607.
26. *Lioliou M.G., Paraskeva C.A., Koutsoukos P.G., et al.* Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 303. P. 164–170.
27. *Amjad Z., Landgraf R.T., Pen J.L.* Calcium sulphate dihydrate (gypsum) scale inhibition by PAA, PAPEMP, and PAA/PAPEMP blend // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2014. Vol. 3. P. 35–47.
28. *Кистанова Н.С., Леонтьев П.Ю., Кудряшова О.С.* Влияние натриевой соли карбоксиметил-целлюлозы и полиакриламида на осаждение сульфата кальция // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. 2019. Т. 9, вып.3. С. 203–211.
29. *Rabizadeh T., Peacock C.L., Benning L.G.* Carboxylic acids: effective inhibitors for calcium sulfate-precipitation? // *Mineralogical Magazine*. 2014. Vol. 78(6). P. 1465–1472.
30. *Akyol E., Öner M., Barouda E., Demadis K.D.* Systematic structural determinants of the effects of tetraphosphonates on gypsum crystallization // *Crystal Growth & Design*. 2009. Vol. 9. P. 5145–5154.
31. *Ziegenheim S., Szabados M., Konya Z., et al.* Manipulating the crystallization kinetics and morphology of gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  via addition of citrate at high levels of supersaturation and the effect of high salinity // *Polyhedron*. 2021. Vol. 204. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115253>.
32. *Ahmed S.B., Tlili M.M., Amami M., et al.* Gypsum Precipitation Kinetics and solubility in the  $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53. P. 9554–9560.
33. *Rabizadeh T., Stawski T.M., Morgan D.J., et al.* The Effects of Inorganic Additives on the Nucleation and Growth Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate Crystals // *Crystal Growth & Design*. 2017. Vol. 17. P. 582–589. <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.6B01441>.
34. *Hamdona S.K., Nessim R.B., Hamza S.M.* Spontaneous precipitation of calcium sulphate dihydrate in the presence of some metal ions // *Desalination*. 1993. Vol. 94. P. 69–80.
35. *Driessche A.E.S., Kellermeier M., Benning L.G., et al.* Calcium sulfate precipitation throughout its phase diagram / *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth: From Solution Precursors to Solid Materials* / Van Driessche A.E.S., Kellermeier M., Benning L.G., Gebauer D. editors. Springer, 2017. P. 227–256. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-45669-0\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-45669-0_12).
36. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование / пер. с нем. Ю.И. Вайнштейн. М.: Химия, 1970.

### Информация об авторах

**Владислав Андреевич Ширинкин**, студент, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15).

**Наталья Сергеевна Кистанова**, кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), natalya.kistanova@gmail.com.

**Ольга Станиславовна Кудряшова**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета (614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4); профессор, кафедра химии, Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова (614990, г. Пермь, ул. Петропавловская, 23), oskudr@psu.ru.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила 5 сентября 2022 г; одобрена 15 сентября 2022 г; принята к публикации 16 сентября 2022 г.

### References

1. Manassero, V. (2002), "An overview on grouting techniques", In *Proceedings of the IV Meeting Crystallization Technologies for Prevention of salt water intrusion*. Scanzano Jonico, Italia, pp. 9–21.
2. Maksimovich, N.G. (2007), "Ochistka stochnykh vod rossypanykh mestorozhdeniy s pomoshchyu mekhanicheskikh geokhimicheskikh baryerov", *Gornyy Zhurnal*, no. 4, pp. 77–78. (In Russ.).
3. Yeung, A.T. (2009), "Remediation technologies for contaminated sites", In *Proceedings of the International Symposium on Geoenvironmental Engineering (ISGE2009)*. Hangzhou, China, pp. 328–369.
4. Kaymin, E.P., Zakharova, E.V., Konstantinova, L.I., Zubkov, A.A. and Danilov, V.V. (2007), "Is-polzovaniye kremnevoy kisloty dlya sozdaniya protivofiltratsionnoy zavesy v peschanom gorizonte", *Geologiya*, no. 2, pp. 137–142. (In Russ.).
5. Ziegenbalg, G. (2005), "Grouting with mineral-forming solutions – a new technique for sealing porous and fractured rock by directed crystallization processes", In Tsang, C. and Apps, J.A. (ed.), *Developments in Water Science. Underground Injection Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 341–358.
6. Chen, T., Chen, P., Montgomerie, H. and Hagen, T. (2015), "New product development for oil field application", In Amjad, Z. and Demadis, K.D. (ed.), *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*, Amsterdam, Netherlands, pp. 223–238.
7. Ziegenbalg, G. (2008), "Directed and controlled crystallisation of slightly soluble Minerals – a new technology to seal water inflows and to immobilize contaminants", *Proceedings of the 10th International Mine Water Association Congress*, Karlsbad, Czech Republic, pp. 55–58.

8. Freyer, D. and Voigt, W. (2003), “Crystallization and phase stability of CaSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub> – based salts”, *Monatshefte für Chemie*, vol. 134, pp. 693–719.
9. Malaie, K., Shojaei, O., Iranpour, S. and Taherkhani, Z. (2021), “Crystal growth inhibition of gypsum under normal conditions and high supersaturations by a copolymer of phosphino-polycarboxylic acid”, *Heliyon*, no. 7, pp. 1–9.
10. Ziegenheim, Sz., Peintler, G., Palinko, I. and Sipos, P. (2020), “The kinetics of the precipitation of gypsum, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, over a wide range of reactant concentration”, *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, vol. 131, pp. 75–88.
11. Lancia, A., Musmarra, D. and Prisciandaro, M. (1999), “Measuring induction period for calcium sulfate dihydrate precipitation”, *AIChE Journal*, vol. 45, pp. 390–397.
12. Maksimovich, N.G., Kudryashova, O.S., Khmurchik, V.T., Demenev, A.D., Elokhov, A.M. and Kistanova, N.S. (2021), “Innovative Techniques of Ground Infiltration Characteristics Reduction with Chemical and Biotechnological Precipitation of Calcium Salts”, *Proceedings of the International Perm Forum "Science and Global Challenges of the 21st Century"*. Perm, Russia, pp. 270–276.
13. Klepetsanis, P.G., Dalas, E. and Koutsoukos G. (1999), “Role of temperature in the spontaneous precipitation of calcium sulfate dihydrate”, *Langmuir*, vol. 15, pp. 1534–1540.
14. Kudryashova, O.S., Elokhov, A.M., Khayrulina, E.A. and Bogush, A. (2021), “Composition for rock grouting based on insoluble calcium salts for groundwater protection”, *Environmental Earth Sciences*, vol. 80, art. 205.
15. Bock, E. (1961), “On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25 °C, 30°C, 40 °C, and 50 °C”, *Canadian journal of chemistry*, vol. 39, pp. 1746–1751.
16. Sheikholeslami, R. and Ong, H.W.K. (2003), “Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M”, *Desalination*, vol. 157, pp. 217–234.
17. Dai, Z., Kan, A.T., Shi, W., Zhang, N., Zhang, F., Yan, F., Bhandari, N., Zhang, Z., Liu, Y., Ruan, G. and Tomson, M.B. (2016), “Solubility Measurements and Predictions of Gypsum, Anhydrite, and Calcite Over Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Ionic Strength with Mixed Electrolytes”, *Rock Mechanics and Rock Engineering*, vol. 50, pp. 327–339.
18. Hamdona, S.K. and Hadad, O.A. (2008), “Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions”, *Desalination*, vol. 228, pp. 277–286.
19. He, S., Oddo, J.E. and Tomson, M.B. (1994), “The inhibition of gypsum and barite nucleation in NaCl brines at temperatures from 25 to 90°C”, *Applied Geochemistry*, vol. 9, pp. 561–567.
20. Reiss, A.G., Gavrieli, I., Rosenberg, Y.O., Reznik, I.J., Luttge, A., Emmanuel, S. and Ganor, J. (2021), “Gypsum Precipitation under Saline Conditions: Thermodynamics, Kinetics, Morphology, and Size Distribution”, *Minerals*, vol. 11(2), art. 141.
21. McCartney, E.R. and Alexander, A.E. (1958), “The effect of additives upon the process of crystallization. I. Crystallization of calcium sulfate”, *Journal of Colloid Science*, vol. 13, pp. 383–396.

22. Abd-El-Khalek, D.E., Abd-El-Nabey, B.A., Abdel-kawi, M.A., Ebrahim, Sh. and Ramadan, S.R. (2019), “The inhibition of crystal growth of gypsum and barite scales in industrial water systems using green antiscalant”, *Water Supply*, vol. 19(7), pp. 2140–2146.
23. Zhao, Y., Jia, L., Liu, K., Gao, P., Ge, H. and Fu, L. (2016), “Inhibition of calcium sulfate scale by poly (citric acid)”, *Desalination*, vol. 392, pp. 1–7.
24. Chauhan, K., Kumar, R., Kumar, M., Sharma, P. and Chauhan, G.S. (2012), “Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium inhibition”, *Desalination*, vol. 305, pp. 31–37.
25. Hasson, D., Shemer, H., Sher, A. (2011), “State of the art of friendly «green» scale control inhibitors: a review article”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 7601–7607.
26. Lioliou, M.G., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G. and Payatakes, A.C. (2006), “Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 303, pp. 164–170.
27. Amjad, Z., Landgraf, R.T., Pen, J.L. (2014), “Calcium sulphate dihydrate (gypsum) scale inhibition by PAA, PAPEMP, and PAA/PAPEMP blend”, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 3, pp. 35–47.
28. Kistanova, N.S., Leontyev, P.Yu. and Kudryashova, O.S. (2019), “Vliianie natrievoi soli karboksimetilcellulozi i poliakrilamida na osajdenie sulfata kaltsiya”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 203–211. (In Russ.).
29. Rabizadeh, T., Peacock, C.L. and Benning, L.G. (2014), “Carboxylic acids: effective inhibitors for calcium sulfate precipitation?”, *Mineralogical Magazine*, vol. 78(6), pp. 1465–1472.
30. Akyol, E., Öner, M., Barouda, E. and Demadis, K.D. (2009), “Systematic structural determinants of the effects of tetraphosphonates on gypsum crystallization”, *Crystal Growth & Design*, vol. 9, pp. 5145–5154.
31. Ziegenheim, S., Szabados, M., Konya, Z., Kukovecz, A., Palinko, I. and Sipos, P. (2021), “Manipulating the crystallization kinetics and morphology of gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  via addition of citrate at high levels of supersaturation and the effect of high salinity”, *Polyhedron*, vol. 204, pp. 1–10.
32. Ahmed, S.B., Tlili, M.M., Amami, M. and Amor, M.B. (2014), “Gypsum Precipitation Kinetics and solubility in the  $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, pp. 9554–9560.
33. Rabizadeh, T., Stawski, T.M., Morgan, D.J., Peacock, C.L., Benning, L.G. (2017), “The Effects of Inorganic Additives on the Nucleation and Growth Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate Crystals”, *Crystal Growth & Design*, vol. 17, pp. 582–589.
34. Hamdona, S.K., Nessim, R.B., Hamza, S.M. (1993), “Spontaneous precipitation of calcium sulphate dihydrate in the presence of some metal ions”, *Desalination*, vol. 94, pp. 69–80.
35. Driessche, A.E.S., Kellermeier, M., Benning, L.G. and Gebauer, D. (2017), “Calcium sulfate precipitation throughout its phase diagram”, In Driessche, A.E.S., Kellermeier, M., Benning, L.G., Gebauer, D. (ed.), *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth: From Solution Precursors to Solid Materials*, Springer, Switzerland, pp. 227–256.
36. Shvarcenbah, G., Flashka, G. (1970), *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration], Himiya, Moscow. (In Russ.).

### **Information about the authors**

**Vladislav A. Shirinkin**, Student, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, Russia, 614099).

**Natalya S. Kistanova**, Candidate of Chemistry Sciences, Associate professor, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, Russia, 614099), natalya.kistanova@gmail.com

**Olga S. Kudryashova**, Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Chief Researcher, Natural Science Institute of Perm State University (4, Genkelya str., Perm, Russia, 614099); Professor, Department of Chemistry, Perm State Agro-Technological University (23, Pryanishnikova str., Perm, Russia, 614990), oskudr@psu.ru

### **Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 5 September 2022; approved after reviewing 15 September 2022; accepted 16 September 2022.*