

КІНЕТИКА КРИСТАЛІЗАЦІЇ  $\text{CaCO}_3$ . КВАЗІРІВНОВАЖНА МОДЕЛЬ

В. З. Кочмарський

Національний університет водного господарства і природокористування,

м. Рівне

e-mail: as270@nuwm.rv.ua

*Досліджено кінетику кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з гідрокарбонатної системи (ГКС) при  $\text{pH} < 10$ . Для моделювання процесів в ГКС використовувалось квазірівноважне наближення. Показано, що в такому наближенні стан ГКС повністю визначається двома параметрами – концентрацією  $\text{CO}_2$  та  $\text{pH}$ . Інші параметри та їх зміна у часі можуть бути розраховані за цими двома. Розрахунки порівнюються з дослідними даними вимірювань  $\text{pCa}$ ,  $\text{pCO}_2$ ,  $\text{pCO}_3$  та  $\text{pH}$ . Показано, що інтенсивна кристалізація є суттєво нерівноважним процесом і квазірівноважні розрахунки адекватні дослідним даним лише на кінцевому етапі кристалізації.*

*Ключові слова: кристалізація, гідрокарбонатна система, квазірівноважна модель, нерівноважний процес.*

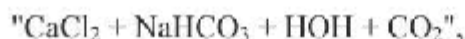
**Вступ**

Розуміння фізико-хімічних засад процесу кристалізації карбонату кальцію, крім чисто теоретичного інтересу щодо кристалізації, яка супроводжується хімічними реакціями, має практичне значення [1-8] для багатьох галузей водної техніки. Зокрема, це стосується процесів кольматації водопродуктивних свердловин, розробки способів запобігання твердим відкладенням на граничних поверхнях, що контактують з водним середовищем, де відкладення погіршують умови транспорту води, чи відкладень на поверхнях теплообміну, котрі знижують ефективність теплообмінників і призводять до втрат енергоресурсів та скорочення терміну придатності обладнання.

**Метою** роботи є побудова фізико-хімічної та математичної моделей процесу контрольованої кристалізації карбонатів у квазірівноважному наближенні та порівняння розрахункових даних з результатами експерименту, щоб визначити границі застосовності цього наближення.

**1 Формулювання моделі процесу кристалізації  $\text{CaCO}_3$** 

Розглянемо відкриту гідрокарбонатну систему (ГКС) типу:



яка обмінюється з оточенням двооксидом вуглецю  $\text{CO}_2$  і у якій можливе виділення твердого карбонату кальцію. Вважаємо, що у даній ГКС  $\text{pH} < 10$ . Позначимо мольні концентрації компонентів системи, моль/дм<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} X_1 &= [\text{HCO}_3^-], \quad X_2 = [\text{CO}_2], \quad X_3 = [\text{CO}_3^{2-}], \quad X_4 = [\text{OH}^-], \quad X_5 = [\text{Cl}^-], \quad X_6 = [\text{H}_2\text{O}], \\ X_7 &= [\text{H}^+], \quad X_8 = [\text{Ca}^{2+}], \quad X_{10} = [\text{CaCO}_3], \quad X_{18} = [\text{CaHCO}_3^+], \quad X_{38} = [\text{CaCO}_3^0], \end{aligned} \quad (1)$$

$$Sc = X_1 + X_2 + X_3.$$

Прийmemo, що хлориди та іони натрію є нейтральними щодо процесів перетворення компонентів ГКС. Звичайно, таке припущення не зовсім правильне, хоча б тому, що концентрація цих іонів змінює солеміст системи і впливає на величину коефіцієнтів активностей її компонентів, але тут цим знехтуємо.

З закону збереження загальної кількості молів карбонатів отримуємо, що у будь-який момент часу динаміка зміни суми концентрацій карбонатів  $Sc$ , див. позначення (1), у ГКС описується рівняннями:

$$\frac{dSc}{dt} = \begin{cases} \dot{X}_2^{dg} - \dot{X}_{18} - \dot{X}_{38}; \\ \dot{X}_2^{dg} - \dot{X}_{10} - \dot{X}_{18} - \dot{X}_{38}, \end{cases} \quad (2)$$

де  $\dot{X}_2^{dg}$  - швидкість видалення (газообміну)  $\text{CO}_2$  з маточного розчину;  $\dot{X}_{10}$ ,  $\dot{X}_{18}$ ,  $\dot{X}_{38}$  - швидкості виділення твердого  $\text{CaCO}_3$  та утворення відповідних іонних комплексів; у подальшому позначаємо  $\frac{dX}{dt} \equiv \dot{X}$ .

Перше рівняння (2) стосується процесів обміну  $\text{CO}_2$  з атмосферою, коли кристалізація  $\text{CaCO}_3$  відсутня, проте іонні комплекси можуть утворюватися. Друге - враховує виділення твердого  $\text{CaCO}_3$  (доданок  $\dot{X}_{10}$ ) та паралельне утворення іонних комплексів.

Співвідношення (2) слід доповнити рівняннями, які випливають із закону збереження загальної кількості молів сполук зі вмістом іонів кальцію:

$$X_8 + X_{18} + X_{38} = S_{Ca}^0, \quad (3a)$$

без виділення твердих карбонатів та з виділенням твердого  $\text{CaCO}_3$ :

$$X_8 + X_{10} + X_{18} + X_{38} = S_{Ca}^0 \quad (3b)$$

де  $S_{Ca}^0$  - стала початкова сума концентрацій компонентів із вмістом кальцію, моль/дм<sup>3</sup>.

В обох випадках (з кристалізацією і без), підставляючи (3a) і (3b) в (2), отримуємо кінетичне рівняння для суми карбонатів [3-5]:

$$\dot{Sc} = \dot{X}_2^{dg} + \dot{X}_8, \quad (4)$$

з якого випливає кінетичне рівняння для іонів кальцію, вільне від будь-яких припущень щодо механізму кристалізації [5]:

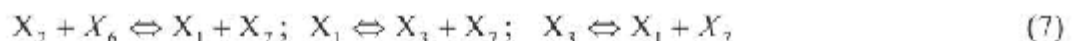
$$\dot{X}_8 = \dot{Sc} - \dot{X}_2^{dg} = \dot{X}_1 + \dot{X}_2 + \dot{X}_3 + a_2 \cdot (X_2 - X_{2e}). \quad (5)$$

В (5) процес обміну  $\text{CO}_2$  (швидкості дегазації-сатурації) змодельовано наближенням Генрі:

$$\dot{X}_2^{dg} = -a_2 \cdot (X_2 - X_{2e}), \quad (6)$$

де  $a_2$  - константа Генрі для дегазації  $\text{CO}_2$ ;  $X_{2e}$  - рівноважна до атмосферної концентрація  $\text{CO}_2$  у розчині.

Припустимо, що процеси у ГКС відбуваються квазірівноважно. Тут це розуміємо так, що реакції взаємного перетворення компонентів всередині ГКС



відбуваються набагато швидше, ніж процеси газообміну чи кристалізації (адіабатне наближення для кінетики кристалізації). Критерієм адекватності такого наближення є ступінь збіжності модельних розрахунків і дослідних даних.

### Кристалізація відсутня

За цих умов з (4) отримуємо вираз для швидкості зміни концентрації іонів кальцію, а з (3a) їх концентрацію. Врахуємо, що при рівновазі реакцій (7) сума карбонатів може бути записаною у вигляді співвідношення:

$$Sc = X_2 \cdot f_2(X_7), \quad f_2(X_7) = 1 + \frac{K_1}{\gamma_1^2 \cdot X_7} \cdot \left( 1 + \frac{K_2}{\gamma_2 \cdot X_7} \right), \quad (8)$$

де  $K_1$ ,  $K_2$  - термодинамічні константи рівноважної дисоціації вугільної кислоти першого та другого ступенів,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  - коефіцієнти активності одно- та двозарядних іонів.

Підставивши (5) та (8) у (4), отримуємо:

$$\dot{X}_8 = f_2(X_7) \cdot \dot{X}_2 + X_2 \cdot f'_2(X_7) \cdot \dot{X}_7 + a_2 \cdot (X_2 - X_{2c}), \quad (9)$$

де  $f'_2(X_7)$  - похідна по  $X_7$  від  $f_2(X_7)$ ,

$$X_8 = S_{Ca}^c \cdot f_8(X_2, X_7), \quad f_8(X_2, X_7) = \frac{1}{1 + \frac{\gamma_2 \cdot K_1}{\gamma_1^2 \cdot K_{18}} \cdot \frac{X_2}{X_7} \left( 1 + \frac{K_2 \cdot K_{18}}{K_{38} \cdot X_7} \right)}, \quad (10)$$

$$X_1^c = \frac{K_1 \cdot X_2}{\gamma_1^2 \cdot X_7}, \quad X_3^c = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot X_2}{\gamma_1^2 \cdot \gamma_2 \cdot X_7^2}. \quad (11)$$

де  $K_{18}$ ,  $K_{38}$  – термодинамічні константи рівноважної дисоціації  $X_{18}$ ; та  $X_{38}$ ,  $X_1^c$  – рівноважні за (7) концентрації компонентів.

Рівняння (9) – (11) представляють закони зміни концентрації  $Ca^{2+}$  та інших компонентів ГКС у квазірівноважному наближенні, коли відсутня кристалізація, тобто  $X_{10} = 0$ . З виразів (9) та (10) випливає, що зміна концентрації  $Ca^{2+}$  у квазірівноважному наближенні залежить лише від швидкості зміни концентрації розчиненого  $CO_2$  та рН системи. Діапазон зміни концентрації  $Ca^{2+}$  визначається ємкістю підсистеми кальцієвих гідрокарбонатних та карбонатних комплексів, тобто не перевищує (6 – 15)% від початкової концентрації іонів кальцію.

### Кристалізація присутня

Вплив виділення твердого  $CaCO_3$  на стан гідрокарбонатної системи (ГКС) описується рівнянням (36) та (4). Інтегруючи останнє, отримуємо:

$$X_8(t) = X_8(t_0) + S_c(t) - S_c^c - \Delta X_2^{dg}(t). \quad (12)$$

$$\Delta X_2^{dg} = -a_2 \cdot \int_{t_0}^t (X_2(t_1) - X_{2c}) \cdot dt_1. \quad (13)$$

Комбінуючи (12) та (36), знаходимо вираз для концентрації карбонату кальцію для  $t > t_{cr}$  (часу початку кристалізації):

$$X_{10} = S_{Ca}^c - X_8 \cdot f_8(X_2, X_7). \quad (14)$$

З (12) та (14) бачимо, що як і у випадку відсутності кристалізації, концентрація твердого  $CaCO_3$ , іонів кальцію і всіх параметрів ГКС у квазірівноважному наближенні контролюється залежностями рН(t), та  $X_2(t)$ . Якщо видалення  $CO_2$  відсутнє ( $\Delta X_2^{dg}(t) = 0$ ), то зміна концентрації  $Ca^{2+}$  визначається лише зміною суми концентрацій карбонатних компонентів, див. (8), яка при невеликих перепадах рН близька до зміни концентрації розчиненого  $CO_2$ . Саме така ситуація спостерігається у теплообмінниках, де при наближенні до гарячої стінки розчинність двооксиду вуглецю знижується, що супроводжується виділенням еквівалентної кількості твердих форм кальцію.

Якщо зміна рН значна, наприклад завдяки додаванню лугу, то перепад концентрації іонів кальцію може бути суттєвим і виділення твердого карбонату кальцію можливе у великих кількостях, навіть без газообміну.

При газообміні ( $\Delta X_2^{dg}(t) \neq 0$ ) кристалізація  $CaCO_3$  можлива і при рН = Const. Саме такий метод дослідження кристалізації карбонату кальцію запропоновано в роботі [1]. У цьому випадку перепад концентрації іонів кальцію дається виразом:

$$\Delta X_8(t) = X_8(t) - X_8(t_0) = [X_2(t) - X_2(t_0)] \cdot f_2(X_7) - \Delta X_2^{dg}(t). \quad (15)$$

Оскільки  $\Delta X_2$  у нейтральних та слабо лужних водах мале, то при сталому рН виділення твердих форм кальцію контролюється дегазацією  $CO_2$ .

Система рівнянь (2) – (15) дозволяє розрахувати параметри ГКС:  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{CaCO}_3]$  та ін., вимірюючи величини рН та  $[\text{CO}_2]$ , не вникаючи у суть механізму кристалізації. Це звична властивість методів розрахунку, що ґрунтуються на використанні законів збереження, зокрема, (2) та (3) і які встановлюють зв'язки між початковими та кінцевими параметрами ГКС.

Обробляючи експериментальні дані на підставі рівнянь (2) – (15), можемо судити про адекватність прийнятої моделі, тобто переконатись у тому, чи справедливе припущення про рівноважність реакцій (7) в процесі стимульованої кристалізації в ГКС. Щоб це зробити, необхідно мати можливість незбурюючих вимірювань рН та  $p\text{CO}_2$  у майже безперервному режимі.

## 2 Установа та методика експериментів

Кінетичні дослідження ГКС виконувалися на комплексі АКВА, описаному раніше в роботі [9]. Схема установки показана на рис. 1. Для забезпечення контрольованої кристалізації реакційне середовище (розчин  $\text{NaHCO}_3$ , приготований на дистилаті з провідністю 2-3 мкСм/см) у вимірній комірці 14, попередньо насичувалось двооксидом вуглецю з балона 17 до стабільних показів давачів, створюючи таким чином ГКС. Кристалізація ініціювалася видаленням  $\text{CO}_2$  з ГКС продувкою повітрям, для чого використовувався мікрокомпресор 16, який під'єднувався до комірки через газовий ротаметр 18, а розпилення повітря забезпечувалося металопористою насадкою 13. Процес кристалізації контролювався набором іонселективних електродів 1...8, а температура в комірці підтримувалася в межах  $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$  термостатом 20 завдяки циркуляції теплоносія у водяній оболонці 15 комірки 14. Гомогенізація маточного розчину забезпечувалася пропелерною мішалкою 12 з електроприводом 10.

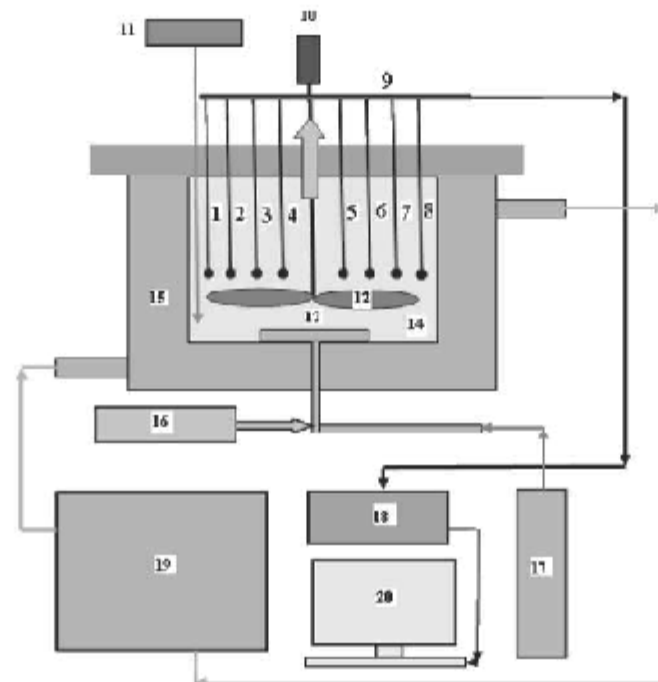


Рис. 1. Блок - схема комплексу АКВА в режимі дослідження процесів кристалізації карбонату кальцію з перенасичених ГКС.

1...8 – вимірні електроди: порівняння, рН, Ен,  $p\text{CO}_2$ ,  $p\text{Ca}$ ,  $p\text{CO}_3$ , давач електропровідності і температури відповідно. 9- шина давачів; 10- електродвигун мішалки; 11- система дозування реактивів; 12- мішалка; 13- металопористий диспергатор; 14- вимірна комірка; 15- оболонка системи стабілізації температури комірки; 16- компресор системи дегазачії комірки; 17- балон з діоксидом вуглецю; 18- високоомний підсилювач електродних сигналів; 19-термостат 1ТЖ-0-03; 20- ПК та програмований електронний комутатор.

Після стабілізації температури і калібрування давачів за методикою [10] записували параметри початкового стану (температуру,  $pCa$ ,  $pCO_3$ ,  $pCO_2$ ,  $pH$ , електропровідність та світлопропускання), цьому на рис. 2 відповідає початкова горизонтальна ділянка кривої. Після цього в автоматичному режимі робили дегазацію  $CO_2$ , опитуючи давачі з періодом  $\Delta t = 27c$  ( $i = 51 - 300$ ). Тривалість окремого експерименту не перевищувала 180 хв. Для кожного складу ГКС виконувалось по п'ять серій дослідів, результати яких при обробці даних усереднювалися.

Дегазація  $CO_2$  з насиченої системи „ $CaCl_2 + NaHCO_3 + CO_2$ ” вела до росту  $pH$  і, відповідно, концентрації іонів  $HCO_3^-$  та  $CO_3^{2-}$  і масової кристалізації  $CaCO_3$ , що фіксувалися давачами в режимі реального часу. На рис. 2 - 7, представлені результати досліджень розчинів з концентраціями  $NaHCO_3 \approx 10$  Моль/м<sup>3</sup>,  $CaCl_2 \approx 5$  Моль/м<sup>3</sup>, усереднені для серії з п'яти експериментів.

### 3 Обговорення результатів

На рис. 2 на прикладі запису зміни  $pH$  показано всі етапи динамічного процесу, який реалізується за даною методикою. Тривалість одного циклу вимірювань 135 хв. Початкова горизонтальна ділянка на рис. 2 відповідає проміжку калібруванням давачів, різке падіння  $pH$  – насичення ГКС двооксидом вуглецю, ріст  $pH$  – дегазація  $CO_2$ , ділянка після максимуму  $pH$  відповідає масовій кристалізації  $CaCO_3$ , монотонний ріст  $pH$  – кінцева фаза кристалізації. Діапазон зміни  $pH$  від 5.3 до 8.4.

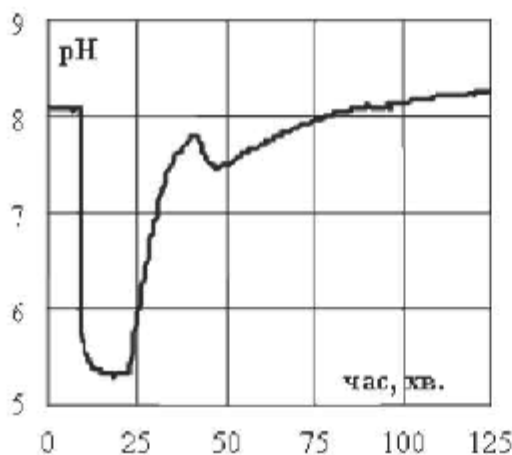


Рис. 2. Запис даних зміни  $pH$  при кристалізації  $CaCO_3$  з модельного розчину на комплексі АКВА. Горизонтальна ділянка на кривій зліва – початковий стан розчину.

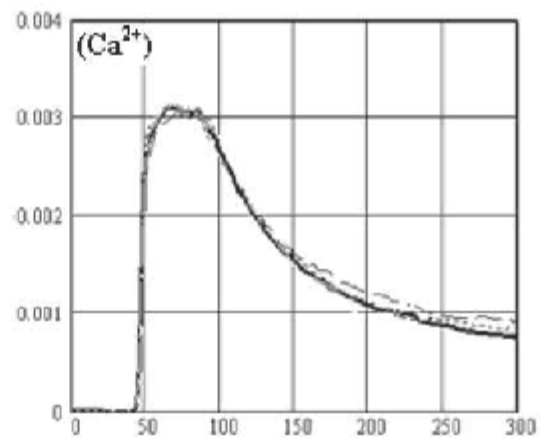


Рис. 3. Кінетичні криві активної концентрації іонів  $Ca^{2+}$ , моль/дм<sup>3</sup>. Дегазація починається з виміру  $i = 50$ . Особливістю поведінки активності іонів  $Ca^{2+}$  є ріст для  $i = 55 - 70$ , після чого починається кристалізація.

Повторюваність експериментів в межах серії демонструє рис. 3, на якому показані дані  $pCa$  для серії з п'яти дослідів. Бачимо задовільну збіжність даних, дисперсія яких в межах (5-10)% помітна лише на кінцевій стадії кристалізації. Товста крива на рис. 3 – усереднення за серією з п'яти дослідів. Розчин  $CaCl_2$  дозувався у вимірну комірку починаючи з 50-го виміру, що видно на рис. 3. Впродовж 55-70 вимірів на кінетичній кривій кальцію є характерна ділянка (тривалістю 7 хв.), де концентрація іонів  $Ca^{2+}$  зростає. Цей ріст пояснюється розпадом комплексів  $CaHCO_3^+$ , який ініціюється дегазацією  $CO_2$ . При цьому сума концентрацій іонів кальцію та кальцій-іонних комплексів залишається сталою, оскільки для цих часів виділення твердого  $CaCO_3$  ще відсутнє.

Порівняння даних дослідів та розрахунків концентрації  $Ca^{2+}$  в рамках квазірівноважного наближення за формулою (10) при відсутності кристалізації показано на рис. 4.



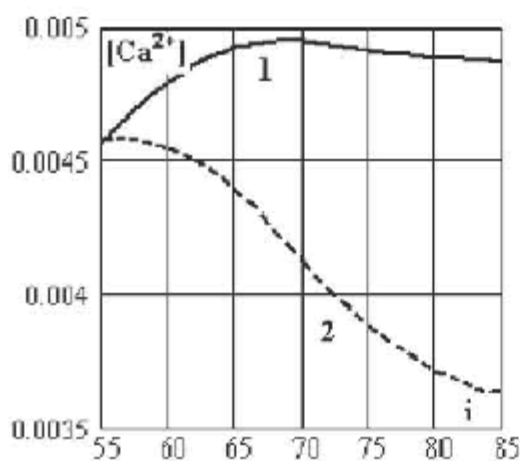


Рис. 4. Порівняння концентрацій кальцію, М/дм<sup>3</sup>, дослідних, крива 1 та розрахункових даних, крива 2, за відсутності виділення СаСО<sub>3</sub>. На горизонтальній осі номер виміру і. Інтервал між вимірами 27 с.

концентрація більша від початкової концентрації кальцію  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>). Лише починаючи з виміру і = 120 (момент часу 54 хв.) розраховані величини наближаються до вимірних і практично збігаються на кінцевій фазі кристалізації для і > 220 (99 хв. від початку вимірів).

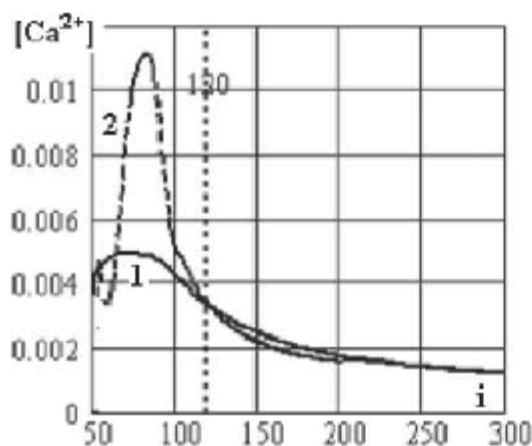


Рис. 5. Залежність мольної концентрації Са<sup>2+</sup> від номеру виміру і. Крива 1 дослідні дані, крива 2 – розрахунок за (12).

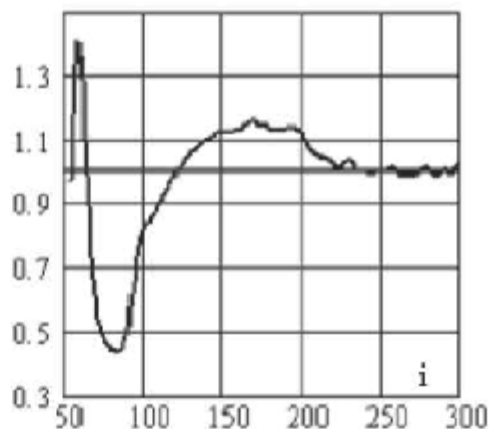


Рис. 6. Залежність відношення дослідної та розрахованої за (12) концентрації іонів Са<sup>2+</sup> від номеру виміру і.

Зауважимо ще одну особливість. Порівнюючи рис. 4 та 5, бачимо, що поведінка концентрації Са<sup>2+</sup> на проміжку і = 50–85 залежить і від способу розрахунку. Розрахунок кривої 2 на рис. 4 вівся за формулою (10), а на рис. 6. за (12). Цей факт теж свідчить про неадекватність квазірівноважного наближення дослідним даним.

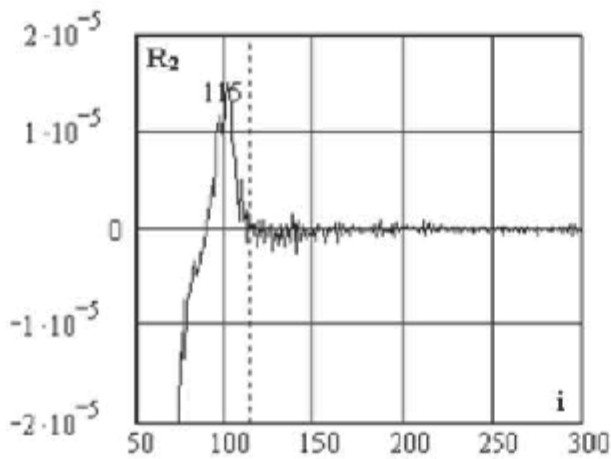
Щоб простежити за релаксацією реакцій, зв'язаних з СО<sub>2</sub>, представимо швидкість трансформації двооксиду вуглецю у вигляді, де явно виділено складові дегазації та внутрісистемних перетворень, які позначимо як R<sub>2</sub>,

$$\dot{X}_2 = a_2 \cdot (X_2 - X_{2e}) + R_2. \quad (16)$$

Використовуючи дані  $a_2 = 0.129 \text{ с}^{-1}$  та  $X_{2e} = 2.55 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ , отримані при підгонці розрахункових за (10) та дослідних даних концентрацій Са<sup>2+</sup>, див. рис. 5, для швидкості реакцій R<sub>2</sub> отримано залежність, показану на рис. 7.

Бачимо, що розрахована концентрація суттєво відрізняється від вимірних даних. Зокрема, виміряна концентрація Са<sup>2+</sup> демонструє ріст до виміру і = 70, а квазірівноважний розрахунок дає плавне падіння без початкового росту. Це вказує на те, що процес зміни концентрації іонів кальцію, зумовлений видаленням двооксиду вуглецю з ГКС, є суттєво нерівноважним, а використання співвідношень рівноваги (10) для розрахунків концентрації призводить до різниці між розрахунковими і дослідними концентраціями Са<sup>2+</sup> більшої від 25%.

Порівняння дослідних та вимірних даних при виділенні твердого СаСО<sub>3</sub> показано на рис. 5 та 6. З рис. 5, крива 2, та 6, бачимо, що розрахунки за формулою (12) для часів 22+54 хв. (виміри за номерами 50+120) дуже відрізняються від вимірних величин і, більше того, мають не фізичні значення (поточна розрахункова



**Рис. 7.** Часова динаміка швидкості внутрішніх реакцій перетворення  $\text{CO}_2$  у ГКС, М/с. Бачимо, що ці реакції практично урівноважуються на 115 вимірі.

У проміжку часу ( $i = 50 \div 100$ ), де відбувається інтенсивна дегазація  $\text{CO}_2$  і реакції протікають за час менший, ніж 11 хв. квазірівноважне наближення не чинне. У наших дослідях воно дає задовільні результати, починаючи зі 125 виміру для реакцій (7), а для процесу кристалізації  $\text{CaCO}_3$  стає практично точним для  $i > 200$ .

Отже, квазірівноважне наближення (реакції (7) приймаються рівноважними) справедливе лише для процесів, які відбуваються з характерним часом  $\tau > 11$  хв. Для таких процесів нерівноважність не залежить від наявності кристалізації. Як бачимо з рис. 5 – 8, застосування для розрахунків параметрів ГКС виразів (11) у зоні нерівноважності може дати нереальні значення параметрів або відхилення розрахованих і вимірених величин більш ніж на 50%.

### Висновки

1. Для аналізу кінетики кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з модельної, попередньо насиченої  $\text{CO}_2$  ГКС, застосоване квазірівноважне наближення. Суть наближення полягає у використанні законів збереження кількості молей карбонатів та кальцію і рівноважних співвідношень (8) – (11) для розрахунку зміни у часі основних параметрів ГКС, зокрема, концентрацій кальцієвих, бікарбонатних та карбонатних іонів та твердого  $\text{CaCO}_3$ , що виділяється у процесі кристалізації.

2. У межах цього наближення отримано вирази для розрахунку параметрів ГКС, котрі однозначно виражаються через концентрації  $\text{CO}_2$  та рН. Через це концентрація твердого  $\text{CaCO}_3$  залежить від зміни концентрації  $\text{CO}_2$  та рН. Оскільки переважно зміна рН невелика, то кількість твердого  $\text{CaCO}_3$  визначається саме зміною концентрації  $\text{CO}_2$ , яка може наступати внаслідок дегазації (градирні, бризкальні басейни), або зумовленою градієнтом температури, зміною розчинності  $\text{CO}_2$  у теплообмінниках. У цих випадках кількість скристалізованого  $\text{CaCO}_3$  приблизно рівна кількості видаленого  $\text{CO}_2$ , або зміні його розчинності.

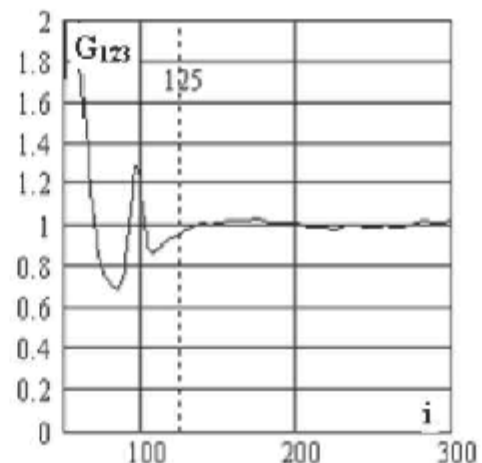
3. Розраховані величини порівнюються з дослідними даними, які отримані впродовж процесу кристалізації як результат майже безперервних (з інтервалом 27с) та практично

З цього рисунка випливає, що рівновага у підсистемі  $\text{CO}_2$  настає на 115 вимірі, тобто через 29 хв. після початку дегазації та 7 хв. після початку масової кристалізації, максимум якої досягається при  $i = 100$ .

Рівновагу щодо перших двох реакцій (7) характеризує співвідношення:

$$G_{13} = \frac{X_3}{X_3^e} = \frac{Y_3 \cdot Y_7^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot X_2}, \quad (17)$$

де  $Y_i$  – активності відповідних іонів, показане на рис. 8. З цього рисунка бачимо, що рівновага у підсистемі  $\{X_1, X_2, X_3, X_7\}$  наступає після 125 виміру, або через 11 хв. після початку масової кристалізації, що близьке до даних рис. 5 – 7.



**Рис. 8.** Залежність фактора  $G_{123}$  спільної рівноваги щодо реакцій (7) від номеру виміру.

одномоментних вимірювань основних параметрів ГКС (концентрацій  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ ) на комплексі АКВА.

4. Порівняння розрахованих та виміряних величин однозначно вказує на суттєву нерівноважність процесів, що протікають у ГКС при дегазації  $\text{CO}_2$  та супутній кристалізації  $\text{CaCO}_3$ . Позірна рівновага у ГКС настає лише через 11 хв. після початку масової кристалізації. З цього випливає неприпустимість використання рівноважних співвідношень (8) – (11) для розрахунку параметрів ГКС для процесів з часом релаксації меншим ніж 11 хв. Розрахунки за формулами (8) – (11) в зоні нерівноважності дають нереальні значення або похибку, що перевищує 50%.

5. Квазірівноважна кінетика концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  наближається до реальних значень лише через 11 хв. після початку масової кристалізації і стає практично точною на завершальному етапі процесу.

6. Нерівноважні процеси у ГКС такі, як дегазація, або зміна іонного складу, часто використовуються в техніці, наприклад, випарне охолодження води в градирнях або бризкальних басейнах, усунення бікарбонатів на іонообмінних фільтрах, тощо. Розрахунки таких процесів з використанням квазірівноважних виразів (8) – (11) та прогноз стану ГКС на підставі них можуть бути далекими від дійсності.

## КИНЕТИКА КРИСТАЛІЗАЦІЇ $\text{CaCO}_3$ . КВАЗИРАВНОВЕСНА МОДЕЛЬ

**В. З. Кочмарский**

Национальный университет водного хозяйства и природопользования

г. Ровно

e-mail: as270@nuwm.rv.ua

*Исследована кинетика кристаллизации  $\text{CaCO}_3$  из гидрокарбонатной системы (ГКС) при  $\text{pH} < 10$ . Для моделирования процессов в ГКС использовалось квазиравновесное приближение. Показано, что при таком приближении состояние ГКС полностью определяется двумя параметрами – концентрацией  $\text{CO}_2$  и  $\text{pH}$ . Другие параметры и их изменение во времени могут быть рассчитаны по этим двум. Расчеты сравниваются с опытными данными измерений  $\text{pCa}$ ,  $\text{pCO}_2$ ,  $\text{pCO}_3$  и  $\text{pH}$ . Показано, что интенсивная кристаллизация является существенно неравновесным процессом и квазиравновесные расчеты адекватны опытным данным лишь на конечном этапе кристаллизации.*

*Ключевые слова: кристаллизация, гидрокарбонатная система, квазиравновесная модель, неравновесный процесс.*

## KINETICS OF $\text{CaCO}_3$ CRYSTALLIZATION. QUAZIEQUILIBRIUM MODEL

**V. Kochmarskii**

National University of water industry and environmental management, Rivne

e-mail: as270@nuwm.rv.ua

*$\text{CaCO}_3$  crystallization kinetics from hydrocarbonate systems (HCS) at  $\text{pH} < 10$  is being investigated. Quaziequilibrium approximation is used for process modeling with HCS. It has been shown that the state of HCS in such approximation is fully determined by two parameters:  $\text{CO}_2$  concentration and  $\text{pH}$ . Other parameters and their change in time may be calculated by the two factors. Calculations are compared with the experimental data of  $\text{pCa}$ ,  $\text{pCO}_2$ ,  $\text{pCO}_3$  and  $\text{pH}$  measurements. It has been show that intensive crystallization is an essentially nonequilibrium process and quaziequilibrium calculations are adequate to experimental data only in the final stage of crystallization.*



*Key words: crystallization, hydrocarbonate system, quaziequilibrium model, nonequilibrium process.*

**Список літератури:**

1. *Plummer L. X. The Kinetics of Calcite Dissolution in CO<sub>2</sub> - Water Systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub> / L. X. Plummer , T.M. L. Vigley , D. L. Parkhurst // American Journal of Science. – 1978. – Vol. 278. – P. 179 – 216.*
2. *Кочмарський В. З. Состояние проблемы противонакипной обработки воды в СССР / В. З. Кочмарський , Д. Н. Поспелов. – К.: Знание, 1986. – 20 с.*
3. *Кочмарський В. З. Прогнозування складу води та відкладень солей твердості в циркуляційних системах охолодження / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський, О. В. Кочмарський // Мат. II н/т конф. УДАВГ. – 1996. – С. 30- 31.*
4. *Кочмарський В. З. Про правомірність використання рівноважних співвідношень між компонентами карбонатної водної системи в процесах сатурації та дегазації / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський // Мат. III н/т конф. УДАВГ, Фундам. науки. – 1997. – С. 11- 16.*
5. *Кочмарський В. З. Про механізм кристалізації CaCO<sub>3</sub> з водних карбонатних систем / В. З. Кочмарський // Вісник РДГУ. – 1999. – Вип. 2, ч. 2. – С. 37 – 46.*
6. *Кочмарський В. З. Аналіз динаміки трасерів в оборотних системах охолодження / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський // Гідромеліорація і гідротехнічне будівництво. Збірник наукових праць НУВГП. – 2007. – Вип. 32. – С. 166 – 173.*
7. *Кочмарський В. З. Динаміка накипів в оборотних системах охолодження / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський, О. В. Кочмарський // Вісник НУВГП. – 2008. – Вип. 1(41). – С. 282 – 291.*
8. *Кочмарський В. З. Аналіз режиму стабілізації оборотної води системи охолодження Зуївської ТЕС / [В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський, О. В. Кочмарський та ін.]. // Вісник НУВГП. – 2008. – Вип. 2(42). – С. 306 – 314.*
9. *Гаєвський В. Р. Метрологічні дослідження і випробовування аналізатора водних систем АКВА./ В. Р. Гаєвський, В. З. Кочмарський // Мат. III н/т конф. УДАВГ, Фунд. Науки. – 1997. – С. 7-10.*
10. *В. З. Кочмарський Процедура динамічної корекції даних рСО<sub>2</sub> та рН давачів у водних системах / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський // Вісник НУВГП. – 2004. – Вип. 3(27). – С. 258-264.*