

КРИСТАЛІЗАЦІЯ CaCO_3 З ВОДНИХ СИСТЕМ. ДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ

В. З. Кочмарський

Національний університет водного господарства і природокористування (НУВГП),

м. Рівне

e-mail: as270@nuwm.rv.ua

Сформульоване кінетичне рівняння (к. р.) виділення CaCO_3 з кальцій-гідрокарбонатних систем (КГКС). Форма к. р. та процеси у КГКС залежать від рН. У проміжку $6 < \text{pH} < 9,5$ к. р. виражається через бікарбонатний індекс. Показано, що процес від початку масової кристалізації і до її завершення контролюється дифузійно. На завершальній фазі процесу формується метастабільний стан КГКС.

Ключові слова: механізм кристалізації, КГКС, кінетика, дифузія, моделювання процесу.

Вступ

Кристалізація карбонату кальцію є важливим елементом кругообігу CO_2 у природі. Зокрема моделювання цього процесу важливе для розуміння шляхів консервації викидів парникового газу CO_2 у формі осадових океанічних твердих карбонатів чи проблеми кольтатації нафтогазових та водопродуктивних свердловин. Воно важливе для запобігання твердим відкладенням на теплообмінних поверхнях, що контактують з водним середовищем, де карбонатні відкладення погіршують умови теплообміну і призводять до втрат енергоресурсів [1-7] та скорочення терміну придатності обладнання.

Метою роботи є побудова динамічної фізико-хімічної та математичної моделі процесу контрольованої кристалізації карбонатів та порівняння розрахункових даних з експериментальними.

Спрощено процес утворення твердої фази з перенасичених розчинів можна представити так:

- утворення кристалічних зародків (КЗ);
- транспорт речовини до поверхні КЗ;
- монтаж матеріалу у структуру КЗ.

Залежно від того, який механізм є лімітуючим, виділення твердої фази описується різними модельними рівняннями. При відсутності поверхні, що є затравкою кристалізації, утворення КЗ лімітується перенасиченням, достатнім для флуктуаційного їх утворення; при великих перенасиченнях і готовій поверхні ріст КЗ лімітується процесом монтажу матеріалу у структуру кристала (поверхневий процес). При середніх або малих перенасиченнях та існуючих КЗ лімітуючим є процес дифузійного транспорту до поверхні КЗ [8].

Серед динамічних моделей виділення твердої фази найбільш поширеними є дифузійні. У дифузійних моделях приймається, що концентрація речовини, яка кристалізується, змінюється від значення C у розчині до C_s – насичення біля поверхні кристалічного зародка або, навіть, до нуля, якщо процес монтажу матеріалу в структуру кристалу є швидким. Дифузійні моделі ґрунтуються на законі Фіка. Переважно зміну концентрації в околі КЗ описують наближенням Нернста, використовуючи поняття товщини дифузійного шару – прилеглої до КЗ ділянки розчину, де відбувається основна зміна концентрації накипів, див. таблицю, у якій представлені кінетичні моделі кристалізації CaCO_3 .

Таблиця. Рівняння кристалізації солей з водних розчинів.

№/тип	Рівняння	Джерела	Коментарі
1	$\frac{dG}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot S \cdot (C - C_s)$	Nernst [9]	D – коефіцієнт дифузії; δ – товщина дифузійного шару Нернста біля КЗ; S – питома площа поверхні кристалізації.

Продовження таблиці

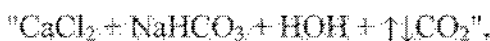
№/п/п	Рівняння	Джерела	Коментарі
2	$\frac{dG}{dt} = K_D \cdot S \cdot (C - C_1)$ $\frac{dG}{dt} = K_R \cdot S \cdot (C_1 - C_s)$ $\frac{dG}{dt} = \frac{D}{\delta + D/K_R} \cdot S \cdot (C - C_s)$	Berthoud, Valeton [10,11]	Вважається, що кристалізація (де за два етапи: перенос речовини з розчину до шару біля поверхні і від цього шару до поверхні КЗ. C_1 – концентрація у проміжному шарі; K_D – коефіцієнт масопереносу з розчину до проміжного шару; K_R – коефіцієнт поверхневої реакції).
3	$\frac{dC_{Ca}}{dt} = -K_G \cdot S \cdot \left(\frac{C_{Ca} \cdot C_{CO_3} - L_{CaCO_3}}{g_2^2} \right)$	Lanquar, Reddi, Nancollas [12], [13]	Кристалізація на внесених КЗ. C_{Ca} , C_{CO_3} – іонні концентрації, L_{CaCO_3} – добуток розчинності для $CaCO_3$, g_2 – коефіцієнт активності двовалентних іонів, K_G – кінетична константа. Відповідає кристалізації $CaCO_3$ за схемою: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3$.
4	$\frac{dN}{dt} = -k \cdot S \cdot N^2$	Reddi, Nancollas [14]	Кристалізація на внесених КЗ. N – кількість $CaCO_3$ понад рівноважну, $M/дм^3$, S – відома площа кристалізації.
5	$\frac{dC}{dt} = -K_0 \cdot (C - C_s)^n$	Nult, Karpinski [15], Васина и др. [16]	K_0 – кінетична константа, n – порядок реакції кристалізації.
6	$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = -K \cdot [Ca^{2+}]^2$	Nancollas, Reddi [17]	Кристалізація $CaCO_3$ на ансамблі внесених зародків. Порівняйте з п. 4.
7	$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = -K \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2$	Иванов, Михайловский [18]	Відповідає стехіометричній реакції кристалізації $CaCO_3$ з гідрокарбонатних розчинів: $Ca^{2+} + 2 \cdot HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$.
8	$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = -K \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]$	Plummer, Parkhurst, Wigley [19], Гасвєський [20]	Отримане при аналізі розчинення кальциту і його кристалізації з морської води [19] та при інтерпретації процесу виділення $CaCO_3$ з природних і модельних прісних вод [20].
9	$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = -K \cdot \left(\frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] - L_{CaCO_3}}{g_2^2} \right)^n$	Pritchard [21]	n – ціле число, змінюється в межах від 1 до 2. Отримане при аналізі кристалізації солей твердості. Порівняйте з даними п. 3 таблиці.
10	$\frac{dG}{dt} = 1 - e^{-k \cdot t^n}$	Колмогоров, Ерофеев [22]	k – позитивна константа швидкості кристалізації, t – час, G – ступінь перетворення речовини у тверду фазу.

В таблиці позначено: dG – маса речовини, що кристалізується за час dt і осаджується на поверхні КЗ. У дифузійній теорії вплив переміщування маточного розчину та швидкість кристалізації на різних гранях кристала описується зміною товщини δ . Порівняння даних

модельних розрахунків з результатами дослідів вказують на те, що рівняння з таблиці переважно стосуються завершальної стадії кристалізації.

Моделирование процесу кристалізації CaCO₃

Як і в [23] розглянемо відкриту кальцій-гідрокарбонатну систему (КГКС):



яка обмінюється з оточенням CO₂, у якій можливе виділення твердого карбонату кальцію, але початковий CaCO₃ відсутній. Вважаємо, що у ГКС рН < 9.5. Позначимо мольні концентрації компонент системи, М/дм³,

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

Прийmemo, що хлориди та іони натрію є нейтральними щодо процесів перетворення компонент КГКС.

На підставі закону збереження загальної кількості молів карбонатів отримуємо, див. [6,23], що у будь-який момент часу динаміка зміни суми концентрацій карбонатів Sc у КГКС описується рівняннями:

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

\dot{X}_2^{ob} - швидкість видалення (газообміну) CO₂ з маточного розчину; $\dot{X}_{10}, \dot{X}_{18}, \dot{X}_{38}$ - швидкості виділення твердого CaCO₃ та утворення відповідних іонних комплексів; у подальшому позначаємо $\frac{dX}{dt} = \dot{X}$.

Перше рівняння (2) стосується процесів обміну CO₂ з атмосферою, коли кристалізація CaCO₃ відсутня проте іонні комплекси можуть утворюватися. Друге - враховує виділення твердого CaCO₃ (доданок \dot{X}_{10}) та паралельне утворення іонних комплексів.

Зауважимо, що в рівнянні (2) не передбачена можливість формування гідратних комплексів типу Z(HON)_n, де Z - молекула CO₂, чи аніони HCO₃⁻ та CO₃²⁻. Частковим виправданням цьому можна вважати незначний вклад в загальну концентрацію карбонатів Sc вугільної кислоти, яку можна розглядати як комплекс CO₂(HON).

Співвідношення (2) доповнюється рівняннями, які випливають з 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

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

з виділенням твердого CaCO₃,

S_{Ca}^0 - стала початкова сума концентрацій компонент зі вмістом кальцію, М/дм³.

Рівняння (2) та (3) вказують два варіанти аналізу процесу кристалізації:

- дослідження карбонатної підсистеми КГКС на підставі (2);
- аналіз кальцієвої підсистеми КГКС, що ґрунтується на (3).

Очевидно, що є альтернативний варіант, побудований на припущеннях про тип реакцій, яким завдячує утворення CaCO₃.

Розглянемо перший варіант. Підставляючи (3a) і (3b) в (2), отримуємо кінетичне рівняння для суми карбонатів [6,23]:

$$\dot{S}c = \dot{X}_2^{de} + \dot{X}_s \quad (4)$$

з якого випливає рівняння для швидкості зміни концентрації іонів кальцію справедливе як для газообміну без кристалізації, так і з кристалізацією CaCO_3

$$\dot{X}_s = \dot{S}c - \dot{X}_2^{de} = \dot{X}_1 + \dot{X}_2 + \dot{X}_3 + a_2 \cdot (X_2 - X_{2e}) \quad (5)$$

У (5) процес обміну CO_2 (швидкість дегазації) змодельовано виразом:

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

a_2 – константа Генрі для дегазації CO_2 ; X_{2e} – рівноважна (до оточення) концентрація CO_2 у розчині.

Формально рівняння (5) є відповіддю на завдання, сформульоване у статті. Воно виражає швидкість зміни концентрації іонів кальцію через параметри КГКС: концентрації іонів HCO_3^- , CO_2 та CO_3^{2-} . Розрахунок кінетики кристалізації Ca^{2+} за формулою (5) та його

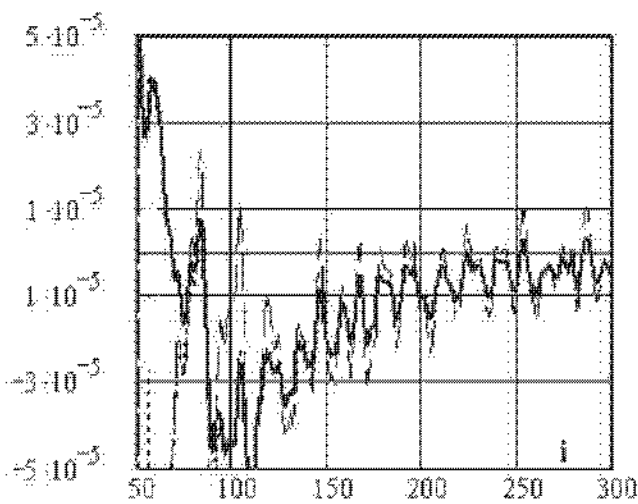


Рис. 1. Швидкості зміни концентрацій Ca^{2+} : виміряного (товста крива) та розрахованих з використанням X_1 , визначеного з умови електронейтральності та на підставі формули (2).

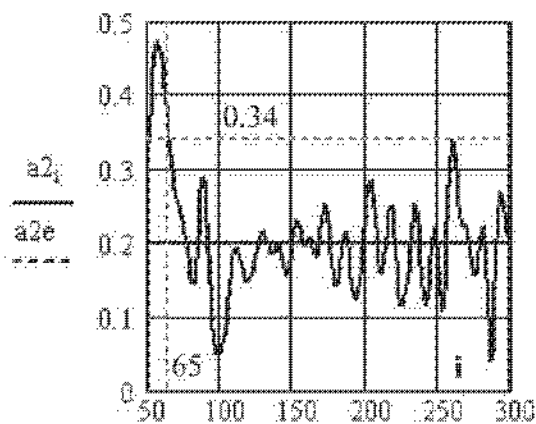


Рис. 2. Поточні значення параметра десорбції a_2 залежно від номера виміру i . Середнє від a_2 на проміжку $50 \leq i < 300$ в просторі індексів i рівне 0,2, а в часі $0,2/27 = 7,41 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

порівняння з результатами типових дослідів з кристалізації CaCO_3 , що виконувались у ФГЛІВС НУВГП, див. [20,23], показані на рис. 1. Бачимо, що розраховані та виміряні величини близькі за винятком проміжку $i < 65$. Можливими причинами розбіжностей є інерція давачів, або неадекватне відображення швидкого газообміну моделлю Генрі в цьому діапазоні, див. (6) та рис. 2, на якому показані поточні значення параметра a_2 . З рис. 2 бачимо, що для $i < 65$ флуктуації параметра a_2 виходять за допустиме значення 0,34 і наближення Генрі дає значну похибку при моделюванні процесу десорбції CO_2 .

Загалом, на підставі даних рис. 1, можна зробити висновок, що рівняння (2) задовільно відображає реальні процеси у КГКС окрім початкової ділянки кінетичної кривої, де кристалізація ще не почалась і, де, як тут вважається, модель Генрі не чинна. Воно може бути використаним при аналізі процесів у КГКС в контрольованих умовах (вимірювання концентрацій HCO_3^- , CO_2 та CO_3^{2-} , а також кількості видаленого CO_2).

З рівняння (5) випливає, що зміна концентрації Ca^{2+} супроводжується змінами всіх параметрів КГКС і обміном CO_2 з оточенням.

Проаналізуємо це детальніше. З виразу (5) бачимо, що залежно від величини рН у відкритій КГКС можливі три режими зміни концентрації іонів Ca^{2+} .

1. При $\text{pH} < 5,5$ концентрація іонів Ca^{2+} не змінюється оскільки при відсутності в системі початкового твердого карбонату кальцію практично всі карбонати знаходяться у формі розчиненого CO_2 , тобто $S_c \approx X_2$ і зміна суми

карбонатів може відбуватися лише завдяки обміну CO_2 з оточенням (атмосферою), тобто

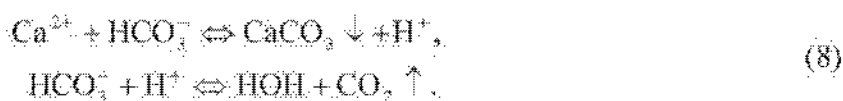
$$\dot{X}_1 + \dot{X}_3 \approx 0; \quad \dot{X}_2 = \dot{X}_2^{\text{об}} = -a_2 \cdot (X_2 - X_{2e}), \text{ відповідно } X_3 \approx \text{Const.} \quad (7)$$

Цей діапазон рН цікавий з т.з. дослідження особливостей розчинення твердих карбонатів.

2. У діапазоні $6.5 < \text{pH} < 8.5$ можна вважати, що $\dot{X}_3 \ll \dot{X}_1 + \dot{X}_2$, тому зміна концентрації іонів Ca^{2+} завдячує зміні концентрацій HCO_3^- , CO_2 та газообміну двооксидом вуглецю з атмосферою,

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

Для рН близьких до нейтральних, зміна концентрації Ca^{2+} , а, значить, кристалізація CaCO_3 відбувається завдяки взаємодії іонів Ca^{2+} з іонами HCO_3^- з одночасним виділенням CO_2 . Такий процес можна описати схемою:



Оскільки утворення твердого CaCO_3 у цьому діапазоні контролюється взаємодією іонів кальцію та бікарбонатів та дегазацією CO_2 , то назвемо процес, що відповідає реакціям (8) бікарбонатним режимом кристалізації.

Якщо видалення CO_2 утруднене (закрита система, $a_2 = 0$), то може реалізуватися ситуація, коли:

$$\dot{X}_3 = \dot{X}_1 + \dot{X}_2 \approx 0, \quad (9)$$

що відповідає припиненню кристалізації (сталості концентрації Ca^{2+}).

3. Для рН ≥ 10 у правій частині (5) суттєвим залишається лише доданок, що стосується зміни концентрації карбонатного іона і вираз (5) редукується до

$$\dot{X}_8 = \dot{X}_3 + a_2 \cdot (X_2 - X_{2e}) \approx \dot{X}_3. \quad (10)$$

У цьому випадку реакція утворення CaCO_3 іде за стандартною схемою:



Інтегруючи (10) в межах від t_0 до t , отримуємо:

$$X_8(t) = X_8(t_0) - X_3(t_0) + X_3(t). \quad (12)$$

З (12) випливає, що залежно від початкових значень $X_3(t_0)$ та $X_8(t_0)$ витрата X_8 іде до кінця, коли $X_3(t_0) > X_8(t_0)$, або зупиняється на рівні:

$$X_8^{\text{ст}} = X_8(t_0) - X_3(t_0), \text{ коли } X_8(t_0) > X_3(t_0). \quad (13)$$

На жаль, рівняння (5) не вказує, яка частина іонів кальцію переходить у форму іонних комплексів, а яка у твердий стан. Крім цього, воно не дає інформації щодо природи (механізму) кристалізації.

У другому варіанті аналізу за базове приймається рівняння (3). Чинність модельних рівнянь які впливають з (3) може бути підтверджена лише порівнянням розрахованих за ними та вимірних величин. Щоб отримати конкретні висновки з (3), необхідно дослідити часову поведінку концентрацій X_{18} та X_{38} , які утворюються та розпадаються за схемами:



Ці реакції описуються кінетичними рівняннями бінарного типу:

$$\dot{X}_{18} = c_{18} \cdot (X_1 \cdot X_8 - k_{18} \cdot X_{18}), \quad (16)$$

$$\dot{X}_{38} = c_{38} \cdot (X_3 \cdot X_8 - k_{38} \cdot X_{38}), \quad (17)$$

c_{18} та c_{38} – кінетичні сталі, що відповідають за генерацію комплексів, $c_{18} \cdot k_{18}$ та $c_{38} \cdot k_{38}$ – описують їх розпад. В умовах дослідів [23] c_{18} та c_{38} мали такі значення:

$$(c_{18} = 2,96 \cdot 10^{-2}; \quad c_{38} = 4,44 \cdot 10^{-2}) \text{ дм}^3/(\text{М} \cdot \text{с}).$$

Концентрації X_1 та X_8 вимірювалися і проінтегрувати (16) та (17) нескладно. Невідомі c_{18} та c_{38} знаходили, порівнюючи динамічно визначені X_{18} та X_{38} з їх рівноважними значеннями, що відповідали кінцевій фазі кристалізації, див [23]. Результати розрахунків залежностей X_{18} та X_{38} від часу (номеру виміру i , $\Delta i = 27\text{с}$) впродовж дослідів показані на рис. 3 та 4.

Зауважимо, що у доступних нам літературних джерелах, відсутня інформація про залежність комплексів X_{18} та X_{38} від часу в процесі контрольованої кристалізації. Тому дані на рис. 3 та 4 мають самостійне значення і дозволяють судити про швидкість встановлення рівноваги у підсистемі кальцію. Зокрема важливими для досліджень кінетики КГКС є визначені тут параметри c_{18} та c_{38} .

З рис. 3 та 4 бачимо, що динамічно визначені концентрації комплексів суттєво відрізняються від оцінок їх величин за рівноважними співвідношеннями. Особливо це стосується нейтральних кальцій карбонатних комплексів X_{38} (CaCO_3^0), концентрація яких, розрахована за рівноважними формулами, для швидкозмінних процесів може бути завищена більш ніж у 10 раз. Також з рис. 4 випливає, що при $\text{pH} < 9,5$ (діапазон зміни pH у наших дослідях) вклад X_{38} в загальну суму карбонатів не перевищує 1%.

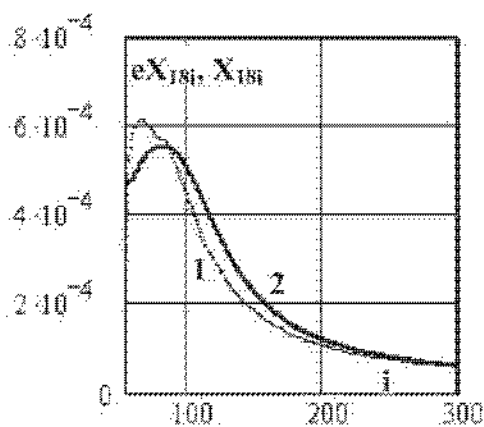


Рис. 3. Залежність концентрації, $\text{М}/\text{дм}^3$, комплексів CaHCO_3^+ від номеру виміру i . Крива 1-рівноважне значення; крива 2 - розраховане за (16), $\Delta i = 27\text{с}$.

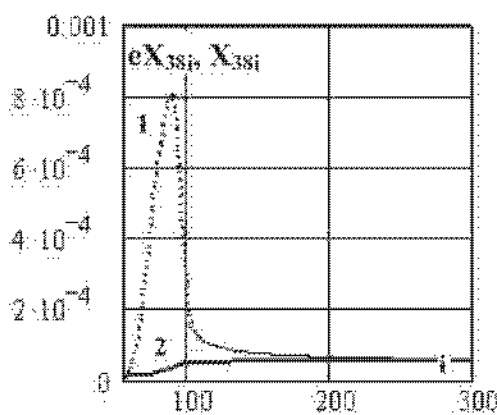


Рис. 4. Залежність концентрації, $\text{М}/\text{дм}^3$, комплексів CaCO_3^0 від номеру виміру i . Крива 1-рівноважне значення; крива 2 - розраховане за (17), $\Delta i = 27\text{с}$.

Підставивши розв'язки (16) і (17) у (3а), можемо перевірити адекватність цього виразу дослідом (початкове значення сумарної концентрації іонів Ca^{2+} $S_{\text{Ca}}^0 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{М}/\text{дм}^3$) у діапазоні $55 < i < 70$, див. рис. 5, де кристалізація відсутня

$$X_8 = S_{\text{Ca}}^0 - (X_{18} + X_{38}). \quad (18)$$

Величина X_8 , розрахована за (18), показана на рис. 5. Бачимо добру збіжність при $i > 65$ та задовільну, з похибкою 10%, при менших номерах вимірів. На ділянці $i < 65$ відбуваються швидка зміна концентрацій CO_2 , іонів кальцію і pH . Розбіжність може бути обумовлена

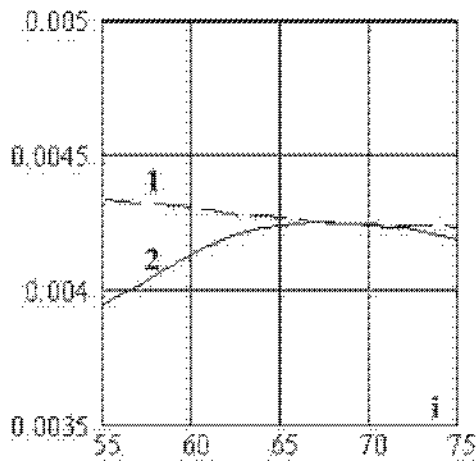


Рис. 5. Порівняння розрахованих за (18), крива 1 та вимірених концентрацій Ca^{2+} , крива 2, $\text{M}/\text{дм}^3$.

Концентрація твердого CaCO_3 розраховується на підставі рівняння (36):

$$X_{10} = S_{\text{Ca}}^0 - (X_8 + X_{18} + X_{38}), \quad (20)$$

Величини у правих частинах (19) та (20) відомі, оскільки X_8 вимірюємо, а X_{18} та X_{38} розраховані вище. Результати розрахунків за (19) та (20) показано на рис. 6 - точки та 7 крива 1.

Дані на рис. 6 та 7 не порівнювалися з дослідом, оскільки прямі вимірювання скрісталізованого CaCO_3 у [22] не робились. Проте, можна розрахувати швидкість кристалізації, використовуючи альтернативний підхід, побудований на реакціях (9) і порівняти його з отриманим тут.

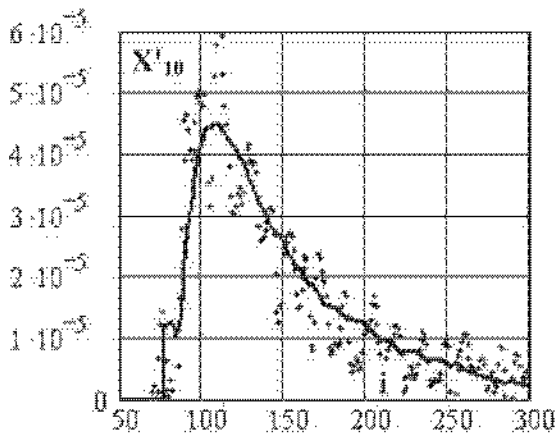


Рис. 6. Швидкість кристалізації CaCO_3 , розрахована за (19), точки та формулою (25) - суцільна крива.

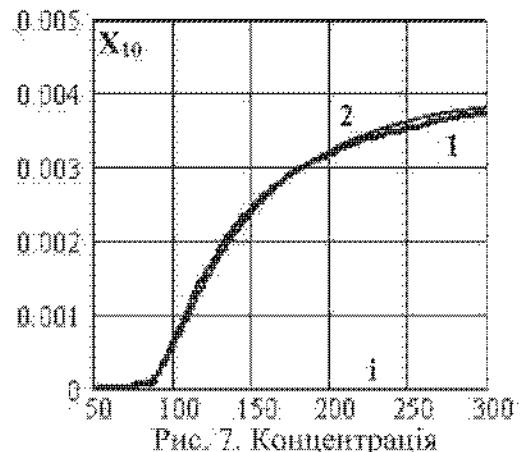


Рис. 7. Концентрація скрісталізованого CaCO_3 , розрахована за (20), крива 1 та інтегруванням (25), крива 2.

Альтернативний підхід до побудови кінетичного рівняння кристалізації карбонату кальцію ґрунтується на конкретних уявленнях про механізм реакцій утворення твердої фази. Це можна робити як на мікроскопічному рівні, застосовуючи статистичні та квантово-механічні підходи, так і на феноменологічному, будуючи кінетичне рівняння відповідно висновку (8) про ймовірний механізм кристалізації в актуальному діапазоні рН. У цьому випадку, враховуючи взаємодію іонів X_1 та X_8 з утворенням X_{10} та зворотну реакцію, кінетичне рівняння кристалізації представимо у вигляді:

$$\dot{X}_{10} = a_{10} \cdot S_{\text{Ca}}^0 \cdot (X_1 \cdot X_8 - k_{10} \cdot X_7 \cdot X_{10}), \quad (21)$$

похибками вимірювань (інерція давачів), або впливом неврахованих у (18) процесів. Проте, загалом, рівняння (3а) та (3б) для $i \geq 65$ добре узгоджуються з дослідними даними і їх використаємо для подальшого аналізу.

На підставі (3б) змоделюємо процес виділення твердого карбонату кальцію у діапазоні $6 < \text{pH} < 9.5$, де процес кристалізації супроводжується одночасною зміною концентрації гідрокарбонатів та розчиненого CO_2 . Відповідно до (3б) швидкість виділення CaCO_3 у цьому діапазоні рН дається виразом:

$$\dot{X}_{10} = -\dot{X}_9 - (\dot{X}_{18} + \dot{X}_{38}),$$

Звертаємо увагу на це, що за (19) швидкості зміни концентрацій скрісталізованого CaCO_3 та іонів Ca^{2+} не рівні між собою, хоча при моделюванні процесу кристалізації іншими авторами це не береться до уваги, див. таблицю.

a_{10} – кінетична стала; S_{cr} – питома поверхня (на одиницю об'єму) кристалізації.

Концентраційну k_{10} та термодинамічну K_{10} константи рівноваги можна виразити через відомі величини:

$$k_{10} = \frac{1}{g_2} \cdot \frac{L_{28}}{K_2 \cdot X_{10}^e}, \quad K_{10} = \frac{L_{28}}{K_2 \cdot X_{10}^e} \quad (22)$$

L_{28} , X_{10}^e – добуток розчинності CaCO_3 та його ефективна рівноважна концентрація.

Під цим терміном розуміється та частина концентрації молекул твердого CaCO_3 , що може взаємодіяти з розчином (поверхневий шар КЗ) у стані рівноваги. Взагалі, рівноважні значення X_8 та X_{10} залежать від багатьох факторів, зокрема співвідношення X_1 та X_8 , від швидкості видалення CO_2 (X_2), стану кальцій карбонатної дисперсії, температури та інших факторів. Тобто величина X_{10}^e – це індивідуальна характеристика конкретних умов кристалізації і говорити про універсальне її значення навряд чи можна.

У нашому випадку цей параметр рівний:

$$X_{10}^e = 0.12 \cdot X_{10,300} = 4.73 \cdot 10^{-4} \text{ М/дм}^3.$$

Наближення до стану термодинамічної рівноваги характерне тим, що

$$\dot{X}_{10} \rightarrow 0, \quad X_{10} \rightarrow X_{10}^e, \quad X_1^e \cdot X_8^e = \frac{L_{28}}{g_2 \cdot K_2} \cdot X_7^e = BI_{cr}^e \quad (23)$$

BI_{cr}^e – рівноважний бікарбонатний критичний індекс.

Вираз (23) відповідає умовам рівноваги CaCO_3 з маточним розчином [24]. Уведемо поняття поточного критичного бікарбонатного індексу, див. [24],

$$BI_{cr}(X_7) = \frac{L_{28}}{g_2 \cdot K_2} \cdot X_7 \quad (24)$$

що разом з (20) дозволяє (21) перетворити так, щоб в нього входили лише величини, що можуть бути вимірними чи розрахованими:

$$\dot{X}_{10} = a_{10} \cdot S_{cr} \cdot \left(X_1 \cdot X_8 - BI_{cr}(X_7) \cdot \frac{S_{\text{CO}_2}^2 - (X_8 + X_{18} + X_{38})}{X_{10}^e} \right) \quad (25)$$

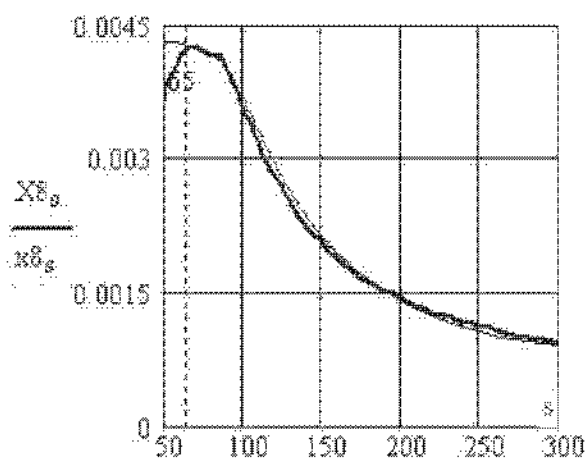


Рис. 8. Залежність вимірної концентрації X_8 та розрахованої за (19) та (24) X_8 від номера виміру s , $\Delta s = 27$ с. Суцільна лінія – виміри, пунктир – розрахунок.

Величину питомої поверхні кристалізації оцінимо, прийнявши припущення про монодисперсність новоутворених КЗ та що концентрація КЗ мало змінюється впродовж кристалізації. Оскільки умови утворення КЗ практично однакові у всьому реакційному об'ємі, то перше припущення повинно бути близьким до реальності. За таких умов питома поверхня кристалізації виражається через концентрацію X_{10} – скристалізованого CaCO_3 , див. (20),

$$S_{cr} = \frac{b_{10}}{n_{\text{KЗ}}} \cdot \left[S_{\text{CO}_2}^e - (X_8 + X_{18} + X_{38}) \right]^{2/3},$$

$n_{\text{KЗ}}$ – концентрація КЗ.

Невідомі параметри рівняння (25) знаходимо, порівнюючи розрахунки за (19) та (25). Отримана таким чином швидкість виділення твердого CaCO_3 при значеннях параметрів:

$t = 25^\circ\text{C}$; початок кристалізації $i = 70$;

$$\frac{a_{10} \cdot b_{10}}{n_{fc}} = 157.5; \quad X_8^c = 0.8; \quad X_{8,300}^c; \quad (27)$$

$$BI_{cr,300} = 0.573(\text{мм/дм}^3)^2$$

показана на рис. 6, суцільною лінією.

Проінтегрувавши (24), отримуємо концентрацію скристалізованого CaCO_3 , яка показана на рис. 7, крива 2.

Збіжність обох способів розрахунку за формулами (20) та (25) (криві 1 та 2) добра. Проте нагадуємо, що ця збіжність досягнута підгонкою параметрів (25) до співпадіння з (19).

Перевіримо якість моделювання процесу кристалізації CaCO_3 за формулами (3) та (25). Для цього зробимо зворотний розрахунок концентрації Ca^{2+} , використовуючи (19) та (25). Результат показано на рис. 8. Бачимо, що за винятком ділянки з $s < 65$ обидві криві практично збігаються.

Дані рис. 8 вказують на те, що моделювання кристалізації CaCO_3 виразом (25) адекватне реальному процесу на всіх етапах кристалізації, а схема (8) відображає реакції, що супроводжують утворення твердого CaCO_3 .

Існуюча розбіжність між розрахованою та виміряною концентраціями Ca^{2+} на проміжку $i < 65$, де відбувається інтенсивне видалення CO_2 і кристалізація CaCO_3 ще не почалась, ймовірно зв'язана з руйнуванням комплексів типу $\text{Ca}(\text{HONCO}_2)^{2+}$ настільки міцних, що вони не розпадаються під впливом потенціалу мембрани іонселективного датчика вимірної системи. Їх розпад при зниженні концентрації CO_2 супроводжується збільшенням концентрації іонів Ca^{2+} , що і сприймається датчиками.

З рівняння (25) випливає, що умова припинення кристалізації CaCO_3 в бікарбонатному режимі є слабшою, ніж описана в [24]. Там стверджувалося, що швидкість кристалізації рівна нулю, коли

$$X_1 \cdot X_2 \leq BI_{cr}, \text{ насправді з (25) маємо, що } X_1 \cdot X_2 \leq BI_{cr} \cdot \frac{X_{10}}{X_{10}^c}, \quad \frac{X_{10}}{X_{10}^c} > 1. \quad (28)$$

Розглянемо детальніше експериментальну кінетичну криву кристалізації зокрема на ділянці зменшення концентрації Ca^{2+} . Для цього використаємо спеціальну функцію

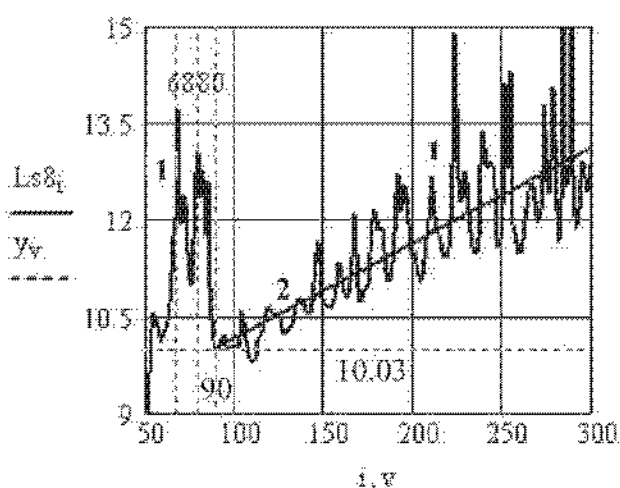


Рис. 9. Залежності (29), крива 1 та (30), лінія 2, від номеру виміру. Цифри 68, 80 та 90 вказують на значення номерів вимірів, цифра 10.03 – значення функції (29) в точці $i = 90$.

$$Ls_8 = -\ln\left(\frac{dX_8}{dt}\right),$$

яка за даними дослідів зображена на рис. 9.

Бачимо, що починаючи з виміру $i = 90$ функція (29) добре апроксимується лінією

$$y_v = b + a \cdot (v - 90), \quad (30)$$

$$a = 1.59 \cdot 10^{-2}; \quad b = 10.02$$

з якої випливає показникова залежність X_8 від часу, що описується рівнянням

$$\frac{dX_8}{dt} = a_8 \cdot (X_{8,cr} - X_8). \quad (31)$$

Порівняння (31) з даними досліду, див. рис. 10, дозволило МНК визначити величини параметрів:

$$a_g = 5,89 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1};$$

$$X_{g0} = X_{gc} = 8,41 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3, \quad (5)$$

X_{g0} - концентрація іонів кальцію при якій швидкість кристалізації за (31) рівна нулю. Цю величину можна формально ототожнити з рівноважною концентрацією насичення S_s , див. пп. 1 та 2 таблиці. Відповідно приходимо до висновку, що починаючи з $i = 90$ для наших умов кристалізація контролювалася дифузійною. До цього моменту визначальними були

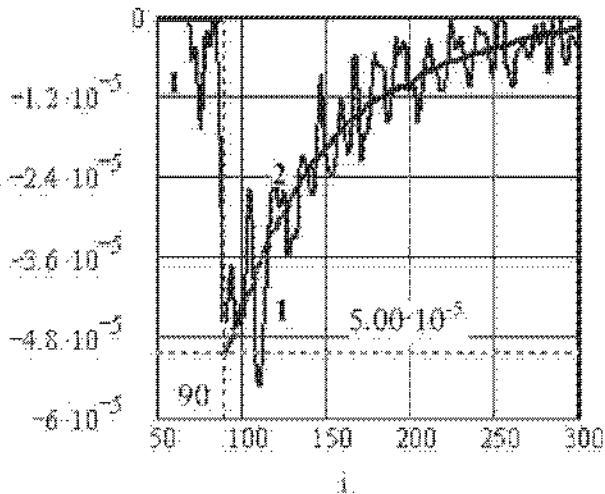


Рис. 10. Дослідна залежність від виміру i швидкості зміни концентрації Ca^{2+} – крива 1 та наближення (31), гладка крива 2.

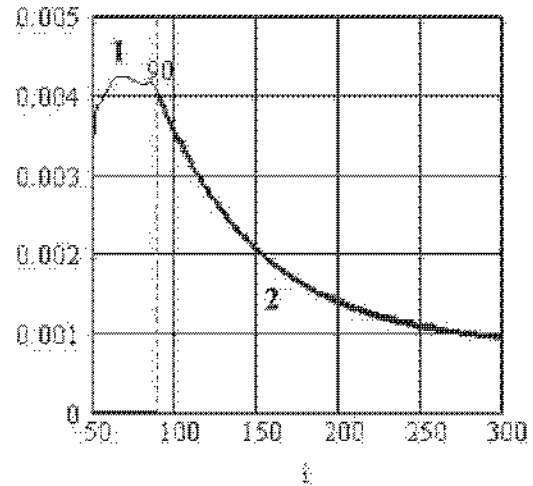


Рис. 11. Залежність від номеру виміру i концентрації Ca^{2+} – крива 1 та наближення (31), крива 2. На ділянці $i > 90$ обидві криві співпадають.

процеси утворення і початкового росту КЗ.

Справді, з рис. 9 бачимо, що залежність (29) має три особливі точки при $i = 68; 80$ та 90 . Точка $i = 90$ відповідає початку кристалізації, що контролюється дифузійною, точка $i = 68$ відповідає максимальній концентрації вільних іонів Ca^{2+} , в проміжку $68 < i < 80$ відбувається масове зародження, а при $80 < i < 90$ початкова фаза росту КЗ, див. рис. 7, де показано початок кривої концентрації CaCO_3 .

Проінтегрувавши (31) отримуємо залежність $X_g(t)$ на ділянці $i > 90$. Розрахунки за (30) порівнюються з дослідними даними на рис. 10 і 11.

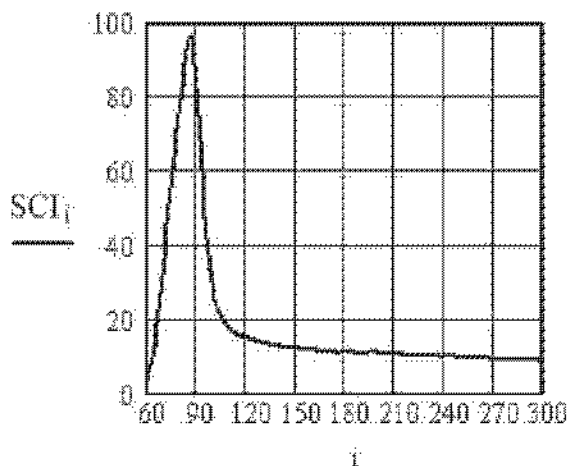


Рис. 12. Залежність поточного перенасичення за карбонатним індексом (31) від номера виміру. Граничне значення $\text{SBI} = 8,5$.

Як бачимо узгодження дослідних та модельних (дифузійна модель за кальцієм) на актуальному відрізку значень є дуже добре. Цікаво, що за даними рис. 12 цей діапазон вимірів відповідає масовій кристалізації CaCO_3 тобто такій, коли завдяки інтенсивному росту КЗ знімається перенасичення по карбонату кальцію, яке тут розраховане за бікарбонатним індексом насичення

$$\text{SBI} = \frac{X_1 \cdot X_g}{\text{BI}_{cr}} = \frac{g_2 \cdot K_2}{L_{38}} \cdot \frac{X_1 \cdot X_g}{X_2} \quad (32)$$

З рис. 12 бачимо, що в умовах дослідів ($\text{max}(i) = 300$) КГКС за реакціями (8) не досягає рівноважного значення ($\text{SBI} = 1$), а прямує до нього зі сталою швидкістю впродовж 9,6 год. Тобто умовно можна вважати, що КГКС знаходиться у тривалому метастабільному стані

з $1 < SBI < 8$. Причиною цього є сповільнення дегазації CO_2 при наближенні його концентрації до рівноважної з зовнішнім середовищем.

Зауваження:

1. В рівнянні (32), яке стосується динамічно визначеного стану КГКС, концентрацію карбонатних іонів X_3 , розраховану за рівноважним співвідношенням:

$$X_{e_3} = \frac{K_2 \cdot X_1}{g_2 \cdot X_7} \quad (33)$$

не можна використовувати замість поточних вимірів X_3 .

2. З виразів (36) та (30) випливає, що

$$\dot{X}_{10} = -a_8 \cdot (X_{80} - X_8) - \dot{X}_{18} - \dot{X}_{38} \quad (34)$$

З другої сторони, швидкість кристалізації $CaCO_3$ дається виразом (25). Проте, незважаючи на різний вигляд формул (25) та (33), можна показати, що дифузійна модель (34) не суперечить (25). Перша вказує на те, який фізичний процес на завершальній стадії є основним, а друга пояснює завдяки яким молекулярним взаємодіям реалізується кристалізація.

Більше того, порівнюючи швидкість зміни концентрації Ca^{2+} отриману з (31) та ту, що випливає з (19) та (25), можемо оцінити закон зміни p_{K3} та X_{10} для часів $i > 90$. Таким чином отримуємо:

$$p_{cc} \propto X_1 \cdot [S_{Ca}^e - (X_8 + X_{18} + X_{38})]^{2/3} \cdot X_{10} = \frac{BCI_{cr} \cdot X_{10}^e \cdot X_{80}}{X_1 \cdot X_8^e \cdot g_2} \quad (35)$$

Залежності (35) представлені на рис. 13 та 14.

З рис. 13 бачимо, що концентрація КЗ впродовж процесу кристалізації змінюється. При

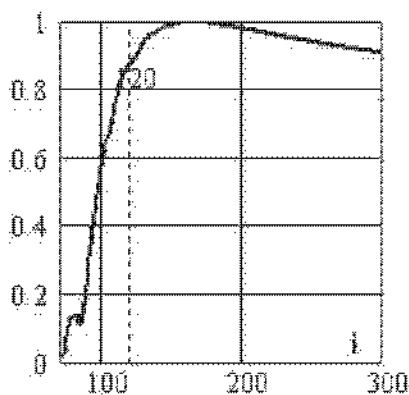


Рис. 13. Залежність відносної концентрації КЗ від номеру вимірювання i .

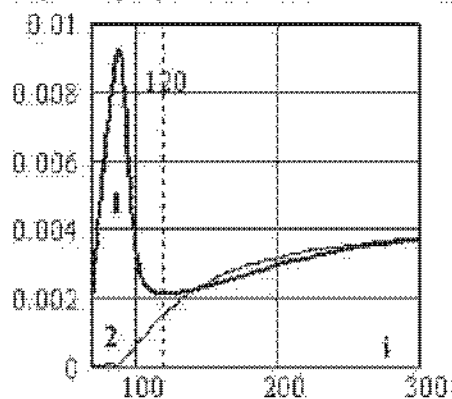


Рис. 14. Залежність концентрації твердого $CaCO_3$ від номеру вимірювання i . Крива 1 – розрахунок за (33), 2 – за (20).

$i < 68$ вона рівна нулю, оскільки кристалізація відсутня та досягає максимуму при $i = 165$ на дбляці, де кристалізація контролюється дифузією. Максимальна швидкість генерації КЗ припадає на $i = 90$ – точку звідки починається дифузійний закон кристалізації. У діапазоні $120 < i < 300$ концентрація КЗ змінюється мало, як це вимагається для узгодження (25) та (31).

Те саме бачимо з рис. 14, починаючи з $i \approx 120$ дані розрахунків за (35) та за (20) близькі. Тобто для цих часів чисельні значення швидкості кристалізації з виразу (31) близькі до отриманих з (25).

2. Хоча значення бікарбонатного критичного індексу насичення (SBI) та карбонатного (SCI) для даного стану КГКС відрізняються за величиною, $SBI < SCI$, при наближенні до стану термодинамічної рівноваги SBI прямує до карбонатного індексу (індексу рушійної сили кристалізації [25]):

$$SBI = \frac{g_1 \cdot K_2}{L_{38}} \cdot \frac{X_1 \cdot X_8}{X_7} = \frac{g_2}{L_{38}} \cdot \frac{K_2 \cdot X_1}{X_7} \cdot X_8 \xrightarrow{w} \frac{g_2}{L_{38}} \cdot X_3^e \cdot X_8^e = SCI. \quad (36)$$

Останнє відображає факт існування єдиного рівноважного стану, незалежного від способу його досягнення чи представлення.

Висновки

1. Загальна форма математичної моделі виділення твердого карбонату кальцію з КГКС не обтяжена припущеннями про механізм кристалізації отримується на підставі законів збереження суми концентрацій карбонатів та кальцієвих компонент КГКС і дається рівняннями (2) та (3).

2. Залежно від значень рН в КГКС можливі такі основні фази кристалізації: при рН < 5.5 карбонат кальцію лише розчиняється; в діапазоні 6.5 < рН < 9.5 кристалізація карбонату кальцію зумовлена взаємодією Ca^{2+} з HCO_3^- за схемою (8) з виділенням CO_2 (назвемо це бікарбонатним режимом кристалізації), а при рН > 10.5 кристалізація завдячує взаємодії Ca^{2+} з карбонатними іонами (карбонатна кристалізація).

3. Отримані тут величини динамічно визначених концентрацій іонних комплексів $CaHCO_3^+$ та $CaCO_3^0$ суттєво відрізняються від значень, що розраховані за рівноважними рівняннями. Це слід мати на увазі при прогнозуванні наслідків швидких процесів у КГКС, зокрема дегазації та деіонізації на ВПУ.

4. Рівняння (25) для швидкості виділення $CaCO_3$ в діапазоні 6.5 < рН < 9.5 виражається через бікарбонатний індекс і з задовільною точністю описує кристалізацію від утворення КЗ до її завершення. Вираз (25), що відображає швидкість виділення твердого $CaCO_3$, оригінальний і у доступній нам літературі не зустрічався.

5. Стан пересичення КГКС у діапазоні 6.5 < рН < 9.5 характеризується бікарбонатним індексом насичення (SBI), див. (32). При вищих рН важливим, а при рН > 10.5 - основним стає стандартний карбонатний механізм кристалізації, який характеризується карбонатним індексом насичення, див. (35).

6. Однозначно показано, що масова кристалізація в діапазоні 6.5 < рН < 9.5, яка характерна швидким зменшенням індексу насичення, контролюється дифузією. На завершальній фазі кристалізації бікарбонатний індекс насичення (див. (32)) залишається більшим від одиниці, а КГКС прямує до метастабільного стану з $1 < SBI < 8$, який в умовах дослідів тривав біля 10 годин.

7. У процесі кристалізації вирішальну роль відіграє обмін CO_2 з оточенням. Його припинення гальмує кристалізацію аж до повної зупинки, навпаки, інтенсифікація десорбції CO_2 кристалізацію прискорює. Відповідно, у системах оборотного водопостачання електростанцій та промідприємств максимальне виділення твердого $CaCO_3$ спостерігається на гриючих поверхнях ТО біля яких концентрація розчиненого CO_2 зменшується та листах зрошувачів градирень, де відбувається інтенсивна дегазація CO_2 .

8. Порівнюючи рівняння дифузійної кінетики (31) для Ca^{2+} та вираз, який впливає з (19) та (25), отримуємо залежність усередненої відносної концентрації КЗ впродовж кристалізації $CaCO_3$. Ця залежність якісно відображає динаміку концентрації КЗ. Зокрема, для $i < 68$ концентрація КЗ рівна нулю (кристалізація ще не починалась), при $i = 90$ швидкість генерації КЗ максимальна, а при $i > 165$ концентрація КЗ повільно зменшується, ймовірно, завдяки агрегації часток.

КРИСТАЛЛИЗАЦИИ CaCO_3 ИЗ ВОДНЫХ СИСТЕМ. ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В. З. Кочмарский

Национальный университет водного хозяйства и природопользования (НУВГП), г. Ровно
e-mail: as270@nuwm.lv.ua

Сформулировано кинетическое уравнение (к. р.) выделения CaCO_3 из кальций-гидрокарбонатных систем (КГКС). Форма к. р. и процессы в КГКС зависят от pH. В промежутке $6 < \text{pH} < 9,5$ к. р. выражается через бикарбонатный индекс. Показано, что процесс от начала массовой кристаллизации и до ее завершения контролируется диффузией. На завершающей фазе процесса формируется метастабильное состояние КГКС.

Ключевые слова: механизм кристаллизации, КГКС, кинетика, диффузия, моделирование процесса.

CaCO_3 CRYSTALLIZATION FROM THE LIQUID SYSTEMS. DYNAMIC MODEL

V. Kochmarskii

National University of water management and nature resources use, Rivne
e-mail: as270@nuwm.lv.ua

Kinetic equation (k. e.) of CaCO_3 precipitation from calcium-hydrocarbonate systems (CHCS) has been formulated. The form of k.e. and the processes in CHCS depends upon pH within $6 < \text{pH} < 9,5$ k. e. is expressed by bicarbonate index. It has been shown that the process of total crystallization from beginning to the end is controlled by diffusion. At the final stage of the process metastable state of CHCS is formed.

Key words: crystallization mechanism, CHCS, kinetics, diffusion, process simulation.

Список літератури:

1. Шабалин А. Ф. Обратное водоснабжение промышленных предприятий / А. Ф. Шабалин. – Москва: Изд. лит. по строит., 1972. – 296 с.
2. Кучеренко Д. И. Обратное водоснабжение (Системы водяного охлаждения) / Д. И. Кучеренко. – Москва: Стройиздат., 1980. – 169 с.
3. Кочмарский В. З. Состояние проблемы противонакипной обработки воды в СССР / В. З. Кочмарский, Д. И. Поспелов. – Киев: Знание, 1986. – 20 с.
4. Высоцкий С. П. Выбор рациональной схемы обработки циркуляционной воды / С. П. Высоцкий, Р. М. Островецкий // Энергетика и электрификация. – 1989. – № 1. – С. 23 - 26.
5. Кочмарський В. З. Прогнозування складу води та відкладень солей твердості в циркуляційних системах охолодження / В. З. Кочмарський, В. Р. Гасевський, О. В. Кочмарський // Мат. II в/т конф. УДАВГ, 26.03 – 13.04. 1996 р. – Рівне: Фунд. Науки, 1996. – С. 30 – 31.
6. Кочмарський В. З. Про механізм кристалізації CaCO_3 з водних карбонатних систем / В. З. Кочмарський // Вісник РДТУ. – 1999. – Вип. 2, ч. 2. – С. 37 – 46.
7. Кочмарський В. З. Аналіз режиму стабілізації оборотної води системи охолодження Зуйвської ТЕС / В. З. Кочмарський, В. Р. Гасевський, О. В. Кочмарський // Вісник НУВГП. – 2008. – Вип. 2(42). – С. 306 – 314.
8. Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов / Е. В. Хамский. – Ленинград: Наука, 1967. – 185 с.
9. Эттингс П. Физическая химия / П. Эттингс. – Москва: Мир, 1980. – с.
10. Berthoud A. // Zeitschrift für physikalische Chemie. – 1904. – V. 47. – P. 52.
11. Valetton J. T. P. // Zeitschrift für Kristallografie. – 1923. – V. 135. – P. 335.

12. *Langmuir D.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1968. – V. 32. – P. 835-842.
13. *Nancollas G., Reddi M. M.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 1971. – V. 36. – P. 166.
14. *Reddi M. M., Nancollas G.* // *Desalination.* – 1973. – V. 12. – P. 61.
15. *Nyvit J.* Determination of Individual Rate Constants of Reaction and Diffusion Steps from Over-All Crystall Growth Coefficient / *J. Nyvit, P. Karpinski* // *Kristall und Technik.* – 1977. – V. 12. – P. 1233–1241.
16. *Васина Л. Г.* Изучение кинетики образования карбоната кальция в закрытой системе / *Л. Г. Васина, А. В. Богловский, Р. Н. Календарев* // *Тр. МЭИ.* – 1980. – Вып. 466. – С. 53-56.
17. *Nancollas G. H.* The Crystallization of Calcium Carbonate. II. Calcite Growth Mechanism / *G. H. Nancollas, M. M. Reddy* // *J. Colloid Interface Sci.* – 1971. – V. 37. – P. 824-830.
18. *Иванов А. М.* Кинетика превращения бикарбонатов натрия, калия, и кальция в разбавленных водных рас творах / *А. М. Иванов, В. Я. Михайловский, Б. В. Галабуцкий, К. А. Червинский* // *Журнал общей химии.* – 1979. – Т. 49, №3. – С. 481–485.
19. *Plummer L. N.* Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation / *L. N. Plummer, D. L. Parkhurst, T. M. L. Wigley* // In *Jenne E.*, ed., *Chemical Modeling – Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics in Aqueous Systems.* Am. Chem. Soc.: Washington, D. C. – 1979. – P. 537–575.
20. *Гасвський В. Р.* Кристалізація CaCO_3 з гідрокарбонатних розчинів / *В. Р. Гасвський* // *Вісник РДТУ.* – 2000. – Вып. 3(5), ч. I. – С. 233-242.
21. *Pritchard A. M.* Deposition of Hardness Salts / *A. M. Pritchard* // *Fouling Science and Technology.* – 1988. – P. 261–273.
22. *Ерофеев Б. В.* // *ДАН СССР.* – 1946. – Ст. 516–519.
23. *Кочмарський В. З.* Кінетика кристалізації CaCO_3 . Квазірівноважна модель / *В. З. Кочмарський* // *Вода і водоочисні технології.* – 2010. – №5-6(47-48). – С. 12-20.
24. *Кочмарський В. З.* Протинакипна обробка водного теплоносія поверхнево активними інгібіторами / *В. З. Кочмарський, О. В. Кочмарський* // *Вода і водоочисні технології.* – 2010. – №1-2(43-44). – С. 30–36.
25. *Алекси О. А.* Основы гидрохимии. – Москва : Гидрометеиздат., 1970. – 444 с.