

В.З. КОЧМАРСЬКИЙ,¹ В.Р. ГАЄВСЬКИЙ,¹ Н.Л. ТИШКО²

¹ Національний університет водного господарства і природокористування (НУВГП)
(Вул. Соборна, 11, Рівне 33028; e-mail: v.z.kochmarskii@nuwt.edu.ua)

² Львівський національний університет ім. Івана Франка
(Вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 79005)

УДК 532.78, 544.42,
544.43

КРИСТАЛІЗАЦІЯ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ З ГІДРОКАРБОНАТНИХ РОЗЧИНІВ

Досліджувалася кінетика виділення CaCO_3 з модельних розчинів, утворених попереднім насиченням деіонізованої води CO_2 з додаванням NaHCO_3 та CaCl_2 . Особливістю методики є практично одночасне вимірювання активностей основних компонентів кальцій-гідрокарбонатної водної системи (КГКВС): Ca^{2+} , CO_2 , CO_3^{2-} , рН і температури. Кристалізація CaCO_3 забезпечувалася дегазацією CO_2 повітрям. Впродовж дегазації процеси в КГКВС поділяються на чотири стадії: розпад кальцієвих комплексів; утворення зародків твердої фази (ЗТФ) в об'ємі розчину; перехідна стадія – заключна фаза утворення ЗТФ та початок їх росту; масове виділення CaCO_3 , що відповідає інтенсивному росту ЗТФ. Для другої стадії кристалізації координатою реакції є добуток $(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})$, а для третьої та четвертої – $(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{HCO}_3^-)$. Для другої стадії, використовуючи поняття добутку розчинності CaCO_3 , залежного від розмірів ЗТФ, розраховано розміри та кінетика росту ЗТФ і їх концентрація. Впродовж процесу утворення ЗТФ їх розмір практично сталий ($\approx 8 \cdot 10^{-8}$ м), а концентрація сягає $1,5 \cdot 10^{15}$ м⁻³. Масове виділення CaCO_3 (четверта стадія) починається при досягненні ЗТФ розміру $\approx 3 \cdot 10^{-7}$ м.

Ключові слова: стадії кристалізації CaCO_3 , координати реакції, зародки твердої фази, добуток розчинності.

1. Вступ

Вивчення процесу кристалізації карбонату кальцію важливе для розуміння кругообороту діоксиду вуглецю в природі, зокрема його захоронення у донних осадах океанів, та багатьох технологічних процесів, що протікають у водах систем охолодження в енергетиці, хімічній технології та при видобутку нафти і природного газу. Проте на сьогодні відсутні усталена точка зору на кінетику виділення твердого CaCO_3 з гідрокарбонатних розчинів і розуміння того, що різні етапи процесу описуються різними кінетичними рівняннями, які відображають механізми виділення твердого CaCO_3 на кожному з етапів.

Зважаючи на це дана робота стосується експериментального вивчення і формулювання кінетичних рівнянь для різних періодів виділення твердого CaCO_3 , зокрема його початкового періоду, пов'язаного з утворенням зародків твердої фази

(ЗТФ) в контрольованих умовах та заключного періоду, який визначається дифузійним механізмом транспорту матеріалу до зародків.

2. Експеримент

Дослідження робилися на установці АКВА-2М, див. [1, 2]. Розчин х.ч. NaHCO_3 , приготований на деіонізованій воді з провідністю 0,2–0,3 мСм/м, заливали у термостатовану вимірювальну комірку з подвійними стінками, виготовлену зі скла пірекс об'ємом 50 мл. Поетапно стабілізували температуру $t = 25 \pm 0,1$ °С, після чого фіксували за допомогою іон-селективних електродів (кальцієвий електрод ЕЛІС-121Са, рН електрод ЕСЛ-63-07; електрод порівняння ЕВЛ-1М3) з дискретністю 27 с параметри початкового стану (виміри $i = 1-20$). Потім розчин насичували х.ч. CO_2 (дані $i = 21-45$). Одночасно з насиченням CO_2 , в комірку дозували 5×50 мкл розчину х.ч. CaCl_2 з концентрацією 1 М. Таким чином в комірці забезпечували концентрацію $\text{CaCl}_2 = 5,0$ мМ при початковій концентрації $\text{NaHCO}_3 = 10,0$ мМ. Після кожного дозування

© В.З. КОЧМАРСЬКИЙ, В.Р. ГАЄВСЬКИЙ,
Н.Л. ТИШКО, 2017

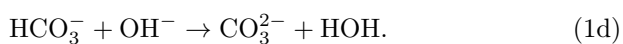
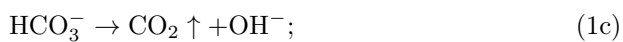
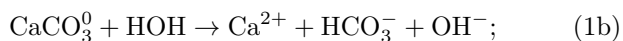
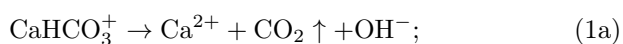
витримували паузу 1–2 хвилини для встановлення електродного потенціалу іон-селективних давачів і комп'ютером реєстрували дані про концентрацію Ca^{2+} . За ними програмним чином розраховували калібрувальні параметри кальцієвого електрода (кореляція калібрування не гірша 0,999). Контроль CO_2 забезпечувався газоселективним електродом фірми Radelkis. Підготовчий етап відповідає на рис. 1 періоду з $i < 50$, але там не відображений. З виміру $i = 51$ з розчину починали дегазацію CO_2 повітрям зі сталою температурою розчину, яке продували через металопористий розпилювач. Інтенсивність дегазації контролювалась газовим ротаметром і велась в автоматичному режимі при одночасному опитуванні пачки 6-ти давачів з періодом 27 с ($i = 51$ –300). Всередині пачки інтервал між вимірами ≈ 1 с. Вимірювались такі параметри: час (с); t ($^\circ\text{C}$); рН (од.); $p\text{CO}_2$ (од.); $p\text{Ca}$ (од.); $p\text{CO}_3$ (од.). Видалення CO_2 з розчину ініціювало виділення твердого CaCO_3 .

3. Результати та їх обговорення

Нижче на рис. 1–6 показані результати досліджень виділення твердого CaCO_3 для серії з п'яти вимірювань.

На рис. 1 товстою лінією показано активність іонів Ca^{2+} , усереднену по п'яти вимірах. Бачимо, що дисперсія помітна на кінцевій стадії виділення твердої фази і не перевищує 7–8%.

На кінетичній кривій кальцію є характерна ділянка між вимірами $i = 50$ –70 (тривалістю 540 с), де фіксується ріст активної концентрації іонів Ca^{2+} . Цей ріст можна пояснити розпадом комплексів CaHCO_3^+ та CaCO_3^0 , який ініціюється дегазацією CO_2 з маточного розчину відповідно до реакцій



Зауважимо, що найповільнішою є реакція (1d), оскільки вона пов'язана зі взаємодією однойменно заряджених іонів.

Поведінка активностей HCO_3^- та CO_3^{2-} показана на рис. 2, криві 1 та 2. Бачимо, що від $i = 51$ до

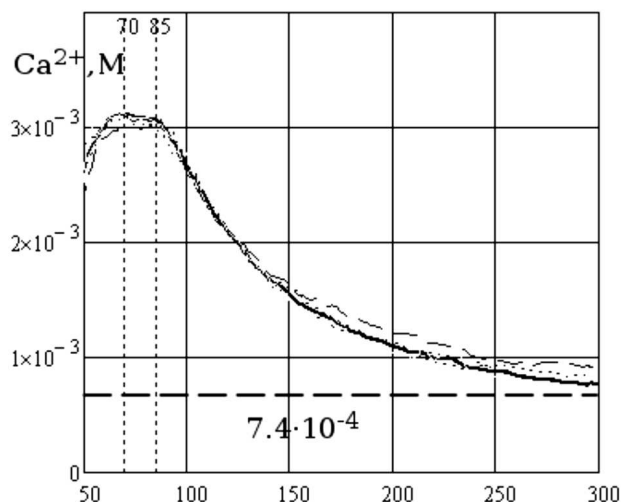


Рис. 1. Кінетика активностей іонів Ca^{2+} в реакційній комірці. Дегазацію і запис даних робили з виміру $i = 51$. Характерною особливістю поведінки активностей Ca^{2+} є ріст до виміру $i = 70$, після якого починається спад, який пришвидшується для $i > 85$ і зумовлений утворенням твердих зародків та їх ростом, $\Delta i = 27$ с

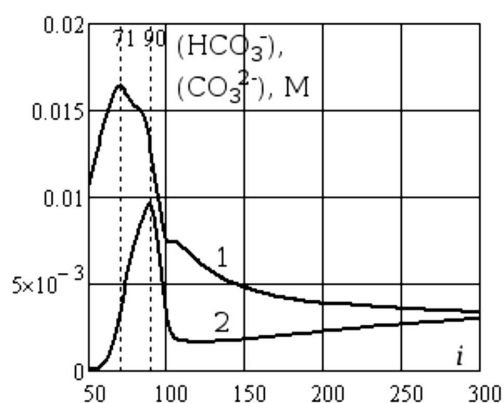


Рис. 2. Кінетичні криві в режимі дегазації CO_2 для активностей HCO_3^- , крива 1, та CO_3^{2-} , крива 2, $\Delta i = 27$ с. Крива 1 отримана в результаті розв'язку відповідного кінетичного рівняння. Величина активності CO_3^{2-} виміряна і збільшена у 50 раз

71 маємо ріст активної концентрації HCO_3^- , який зумовлений гідролізом розчиненого CO_2 та розпадом комплексів CaHCO_3^+ проте в подальшому, для $i > 71$ активність HCO_3^- завдяки видаленню CO_2 та виділенню твердого CaCO_3 , див. (2), зменшується.

Цікаво, що активність іонів HCO_3^- , крива 1, має стрімкий максимум при $i = 71$, а CO_3^{2-} , крива 2,

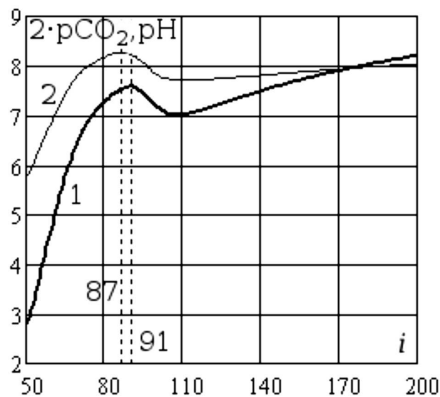


Рис. 3. Кінетика $p\text{CO}_2$ – крива 1 та pH – крива 2 в процесі “дегазації” КГКВС. Звертаємо увагу на те, що pH зменшується на $\Delta i = 4 \rightarrow 108$ с раніше, ніж $p\text{CO}_2$

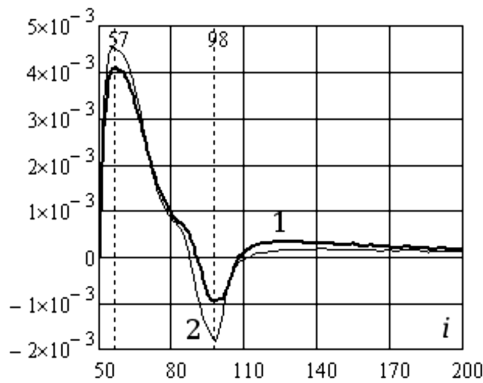


Рис. 4. Кінетика похідних $\Delta p\text{CO}_2/\Delta t$ та $\Delta \text{pH}/\Delta t$ (с^{-1}) впродовж “дегазації”. Максимальна швидкість внутрішньої генерації CO_2 та іонів водню, що пов’язана з виділенням твердого CaCO_3 , відбувається при $i > 90$

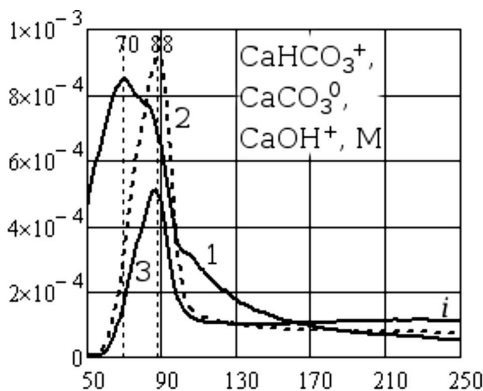
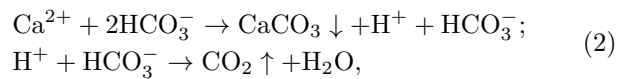


Рис. 5. Кінетичні криві для комплексів CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 та CaOH^+ криві відповідно 1, 2 та 3. Концентрація CaOH^+ збільшена у 3000 разів

на рис. 2, при $i = 90$ ($\text{pH} = 8,28$). Цей проміжок часу $\Delta t = 513$ с можливо відповідає часу реакції (1d) за цих умов.

Спад активності CO_3^{2-} також може бути пов’язаним з інтенсивним утворенням твердої фази CaHCO_3^+ та виділенням при цьому H^+ та CO_2 , які закислюють розчин, див. рис. 3 і 4 та рівняння (2). Повільний ріст активності CO_3^{2-} при $i > 116$ зумовлений ростом pH кальцій-гідрокарбонатної водної системи внаслідок видалення CO_2 , див. рис. 3.

Динаміка pH та $p\text{CO}_2$ показана на рис. 3. З цих рисунків випливає, що починаючи з $i = 57$ (рис. 4) швидкість росту pH стрімко зменшується, рівно ж як і $p\text{CO}_2$, що можна пояснити утворенням твердої фази карбонату кальцію за схемою



що супроводжується генерацією іонів H^+ та виділенням CO_2 .

З рис. 3 бачимо, що генерація іонів H^+ на 108 с випереджує генерацію CO_2 , що загалом підтверджує послідовність реакції (2) і відповідає характерному часу гідролізу CO_2 [3].

З рис. 4 випливає, що найцікавішою з так званого зародження твердої фази CaCO_3 є діапазон вимірів $57 < i < 98$, де поведінка $p\text{CO}_2$ та pH знає характерних змін.

Отже, проміжок $i = 57-98$ можемо вважати ділянкою утворення ЗТФ CaCO_3 .

Кінетика іонних кальцієвих комплексів показана на рис. 5. Крива 1 стосується комплексу CaHCO_3^+ , крива 2 – CaCO_3^0 , а крива 3 – CaOH^+ . Максимальна концентрація кальцій-бікарбонатного комплексу $\approx 0,84$ мМ, а кальцій-карбонатного $\approx 0,9$ мМ.

Зауважимо, що концентрація кальцій-гідратного комплексу на три порядки менша і він не впливає на процеси у КГКВС при $\text{pH} < 10$.

У процесі дегазації CO_2 змінюється перенасичення КГКВС. Величина перенасичення характеризується відношенням (карбонатним індексом) [4]:

$$G_{37} = \frac{X_3 X_7}{L_{37}}, \quad (3)$$

де X_3 , X_7 – активні концентрації іонів карбонату та кальцію, М; L_{37} – термодинамічний добуток розчинності CaCO_3 .

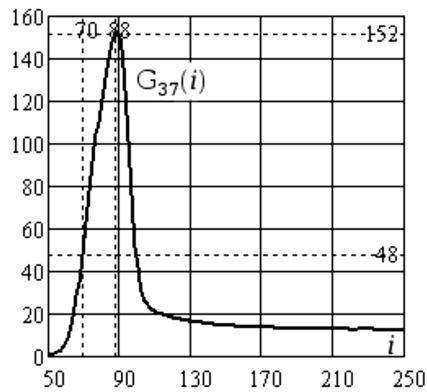


Рис. 6. Залежність коефіцієнта перенасичення від номера вимірювання (від часу)

Залежність перенасичення від номера виміру ($\Delta t = 27$ с) для $t = 25$ °С наведена на рис. 6. Система стає термодинамічно нестабільною, коли $G_{37} > 1$. З рис. 1 випливає, що ознаки зменшення концентрації Ca^{2+} починаються, коли $i > 70$. На рис. 6 це відповідає $G_{37} = 48$. Отже, до $i = 70$ маємо дуже перенасичений стан з явно відсутніми ознаками виділення твердого CaCO_3 . Незважаючи на початок кристалізації для $i > 70$, карбонатний індекс все ж зростає, див. рис. 6, аж до $i = 88$, тобто процес генерації карбонатних іонів, див. рис. 2 та 5, випереджує їх відтік внаслідок кристалізації. У цей період виділення твердої фази відбувається на поверхні комірки, домішках макроскопічного розміру, а також іде утворення мікрозародків в об'ємі маточного розчину. Деталі виділення твердого CaCO_3 відображає швидкість зміни активної концентрації іонів Ca^{2+} , див. рис. 7.

З рис. 7 випливає, що швидкість зміни концентрації іонів кальцію має декілька особливих точок:

- максимум при $i = 60$, де внаслідок розпаду іонних комплексів кальцію приріст активності іонів кальцію найбільший;
- точка зміни знака швидкості при $i = 70$, приріст концентрації іонів кальцію переходить у витрату, готовляться умови для масового виділення твердої фази CaCO_3 , яке розпочнеться при $i > 86$, див. рис. 1 та 3, крива 2;
- максимум витрати при $i = 106$, у цій точці швидкість виділення твердої фази карбонату кальцію досягає найбільшої величини.

Найцікавіший щодо розуміння процесу виділення твердої фази є проміжок часу $60 < i < 85$,

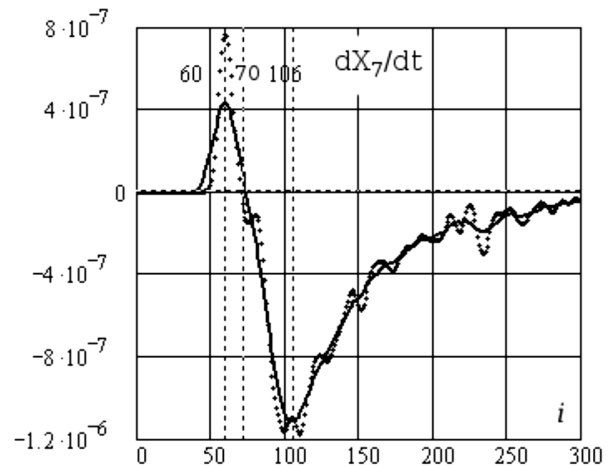


Рис. 7. Залежність швидкості витрати іонів кальцію (dX_7/dt), М/с, від номера виміру. Точки – первинні дані, суцільна крива – згладжені за процедурою гаусівського усереднення. Вертикальними лініями позначені характерні моменти процесу кристалізації

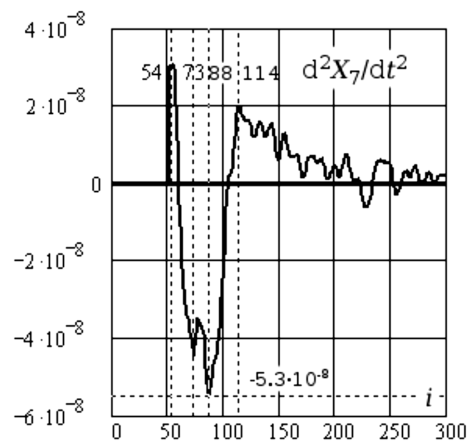


Рис. 8. Залежність прискорення витрати іонів кальцію (d^2X_7/dt^2) від номера виміру. Вертикальними лініями позначені характерні точки кривої

оскільки саме у цей період відбувається утворення ЗТФ.

Перейдемо до аналізу залежності прискорення витрати іонів кальцію.

На кривій прискорення зміни концентрації іонів кальцію, рис. 8, є ще декілька характерних точок.

- Перша при $i = 54$ – відповідає максимуму швидкості росту активної концентрації Ca^{2+} завдяки розпаду іонних комплексів; див. рис. 5–8.
- Друга при $i = 88$, відповідає максимуму прискорення витрати іонів Ca^{2+} . Цікаво, що вона збі-

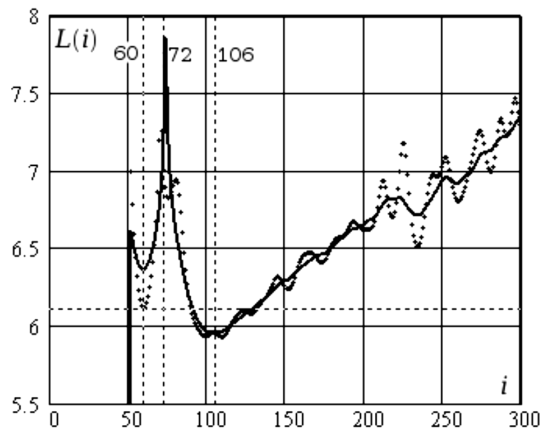


Рис. 9. Залежність функції $L(t) = -\ln(|dX_7/dt|)$ від номера виміру. Точки – первинні дані, суцільна крива – згладжені за процедурою гаусівського усереднення

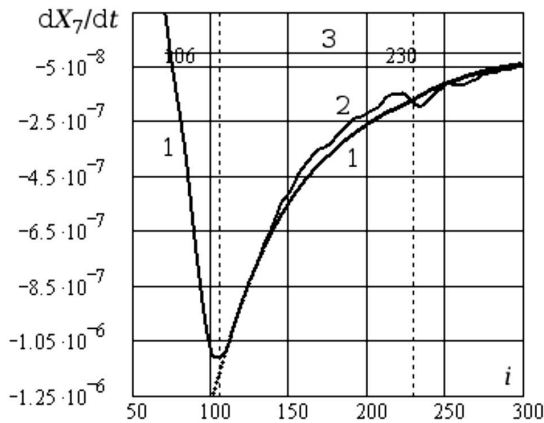


Рис. 10. Залежність швидкості витрати іонів кальцію (dX_7/dt), М/с, від номера виміру i . Крива 1 – згладжені за процедурою гаусівського усереднення дослідні дані; крива 2 – розрахунок за дифузійною моделлю (7); 3 – лінія “0”. Вертикальними штрихованими лініями позначені характерні точки кривої

гається з максимумом перенасичення G_{37} , див. рис. 6.

- Третя при $i = 114$ – відповідає максимальному гальмуванню швидкості зміни активної концентрації Ca^{2+} у завершальний період кристалізації після максимальної швидкості витрати ($i = 106$, рис. 5).

Зауважимо, що після точки $i = 114$ спостерігається монотонний хід як швидкості, так і прискорення кристалізації. Цей проміжок починається з $G_{37}(117) = 17,6$ і практично не завершується. КГ-КВС переходить у квазістаціонарний стан, який

може тривати десятками годин. Процес виділення CaCO_3 на цьому етапі лімітується дифузійним транспортом компонент до ЗТФ, див. формули (4)–(6), а також видаленням CO_2 , яке сповільнюється внаслідок наближення концентрації розчиненого CO_2 до рівноважної з повітрям.

Розглянемо кінетику виділення твердої фази карбонату кальцію. Для цього проаналізуємо хід функції [10]:

$$L(i) = -\ln(|\Delta X_7(t)/\Delta t|). \quad (4)$$

Залежність цієї величини від часу (номера виміру) показана на рис. 9.

Ця функція має чіткі чотири характерні періоди, про які згадувалося раніше:

- *перший* $50 < i < 60$ – відповідає розпаду іонних кальцієвих комплексів;
- *другий* $60 < i < 72$ – відповідає процесу утворення ЗТФ;
- *третій* $72 < i < 106$ – відповідає заключній фазі утворення та початковому росту ЗТФ – переходу між двома типами кінетик, див. рівняння (8) і (9);
- *четвертий* $i > 106$ – відповідає заключній фазі, що характерна ростом раніше утворених ЗТФ і лімітується дифузійним транспортом речовини.

Впродовж четвертого періоду, як це впливає з рис. 9, часова залежність логарифма швидкості кристалізації може бути представлена лінійною функцією

$$Y(i) = a + b(i - i_0), \quad a = 5,18; \quad (5)$$

$$b = 7,18 \cdot 10^{-3}, \quad i_0 = 106;$$

з якої випливає показникова залежність $X_7(i)$

$$X_7(i) = b^{-1} \exp[-(a + b(i - i_0))] \rightarrow \rightarrow dX_7/di = -bX_7(i), \quad (6)$$

де a, b – безрозмірні величини.

Порівняння (6) з даними дослідів приводить до швидкості зміни активності іонів кальцію, близької до

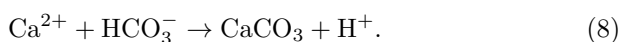
$$dX_7/dt = -a_7[X_7(t) - X_{70}], \quad (7)$$

для нашого випадку: $a_7 = 6,62 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $X_{70} = 6,98 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Розрахована за (6) і виміряна залежності dX_7/dt порівнюються на рис. 10.

Бачимо, що узгодження задовільне для $i > 106$ (четвертий період зміни швидкості витрати кальцію) і відповідає класичному дифузійному режиму кристалізації. Зрозуміло, що дифузійний режим кристалізації незастосовний для часів, де лімітуючим є не транспорт, а координація і приєднання матеріалу до ЗТФ, тобто, де витрата кальцію зумовлена інтенсивним утворенням і початковим ростом зародків. Як бачимо з рис. 10, це відповідає проміжку $60 < i < 106$.

На проміжку $i > 106$ концентрація бікарбонатів більш ніж у 100 раз, див. рис. 2, перевищує концентрацію карбонатів. Тому там найімовірнішою реакцією, що відповідає за ріст ЗТФ, може бути поляризаційна депротонізація гідрокарбонатних іонів у полі катіона, наприклад, іона кальцію [6, 8]:



Ґрунтуючись на рис. 7 та кривій 1 на рис. 10, для моделювання кінетики активної концентрації Ca^{2+} використано розклад у ряд біля точки мінімуму $i = 106$ за координатами реакції (8). Результат представлення швидкості витрати Ca^{2+} рядом такий:

$$dX_{71}/dt = A_{17} + B_{17}(X_1 X_7 - L_{17})^2 + C_{17}(X_1 X_7 - L_{17})^3, \quad (9)$$

для нашого випадку, див. рис. 11: $X_1 = (\text{HCO}_3^-)$; $X_7 = (\text{Ca}^{2+})$; $A_{17} = -1,15 \cdot 10^{-6} \text{ М}/(\text{дм}^3 \text{с})$; $B_{17} = 2,53 \cdot 10^3 (\text{дм}^3/\text{М})^3/\text{с}$; $C_{17} = 3,12 \cdot 10^7 (\text{дм}^3/\text{М})^5/\text{с}$; $L_{17} = X_{1,i=106} X_{3,i=106} = 2,18 \cdot 10^{-5} (\text{М}/\text{дм}^3)^2$.

Бачимо, що практично у всьому діапазоні спостереження, за винятком діапазону $i < 90$, вираз (9) є доброю апроксимацією для кінетичної кривої витрати Ca^{2+} . Це свідчить про те, що реакція (8) відіграє важливу роль на всіх етапах кристалізації CaCO_3 , окрім ділянки утворення ЗТФ, $60 < i < 90$.

Зауважимо що з (9), як частковий випадок, можна отримати вираз (7), маючи на увазі, що у наших дослідях концентрація Ca^{2+} була у два рази нижчою від концентрації гідрокарбонатних іонів, тому для $i > 120$ концентрація HCO_3^- мало змінюється порівняно з Ca^{2+} , див. рис. 2.

Співвідношення між активностями X_1 та X_7 впродовж дослідів показано на рис. 12. Характерною точкою кривої на рис. 12 є мінімум при $i =$

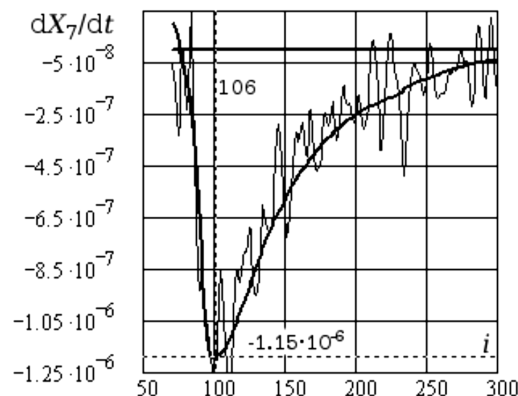


Рис. 11. Порівняння швидкостей витрати іонів кальцію (dX_7/dt), М/с. Згладжена крива – розрахунок за (9), лама на – не згладжені дослідні дані. Горизонтальні лінії – положення “0” та мінімуму кінетичної кривої, що відповідає $i = 106$

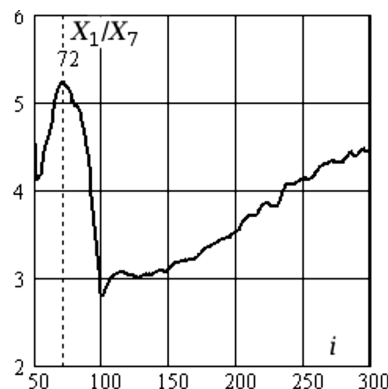


Рис. 12. Відношення активних концентрацій гідрокарбонатних іонів до іонів кальцію впродовж дослідів

$= 106$, який свідчить про закінчення періоду масової генерації ЗТФ, що супроводжується виділенням H^+ та CO_2 , див. рис. 3 та 4.

Перейдемо до детальнішого аналізу початкового періоду кристалізації, що відповідає діапазону $64 < i < 90$ і триває приблизно сім хвилин до досягнення максимального перенасичення, див. рис. 6. Він характерний майже сталою активністю іонів Ca^{2+} , див. рис. 1, та стрімким ростом активності CO_3^{2-} , див. рис. 2, крива 2. Все це свідчить про те, що тут відбувається генерація ЗТФ настільки малих розмірів, що їх сумарна кількість (моль/дм³) практично не впливає на величину активності Ca^{2+} . Оскільки лімітуючим процесом на цьому проміжку часу є утворення зарод-

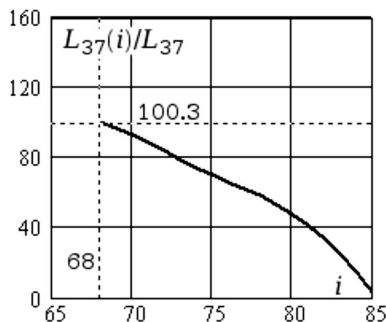


Рис. 13. Залежність відношення $L_{37}(i)/L_{37}$ від номера виміру i . Штрихованими лініями позначено номер, з якого починаємо аналіз величини відношення $L_{37}(i)/L_{37}$

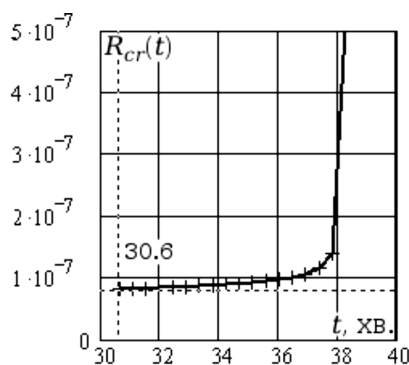


Рис. 14. Залежність критичного радіуса ЗТФ(м), від часу, хв.

ків, яке можливе лише при перевищенні їх добутку розчинності, див. (3) то приймаємо, що координатою реакції тут є добуток X_3X_7 . Зважаючи на це апроксимуємо на проміжку $64 < i < 90$ швидкість зміни активності іонів кальцію виразом

$$\frac{dX_7}{dt} = a_{37}[L_{37}(t) - X_3X_7], \quad (10)$$

a_{37} – кінетична стала.

Вираз (10) відрізняється від класичних [5, 9] тим, що тут використано $L_{37}(t)$ – залежний від розмірів ЗТФ добуток розчинності.

Порівнюючи (10) з дослідними даними, див. рис. 7 та 11 для $68 < i < 90$, знаходимо, що коефіцієнт $a_{37} = 1,11 \text{ (дм}^3\text{)/(с} \cdot \text{М)}^{-1}$. Тоді за (10) розраховуємо $L_{37}(t)$ для цього проміжку див. рис. 13.

Маючи дослідне $L_{37}(i)$ та використовуючи відоме, див., наприклад, [13] співвідношення між розміром критичного зародка $R_{cr}(t)$ та $L_{37}(t)$,

$$L_{37}(t) = L_{37} \exp \left\{ \frac{2\mu\sigma_{cr}}{\rho_{cr}R_{\mu}T} \frac{1}{R_{cr}(t)} \right\}, \quad (11)$$

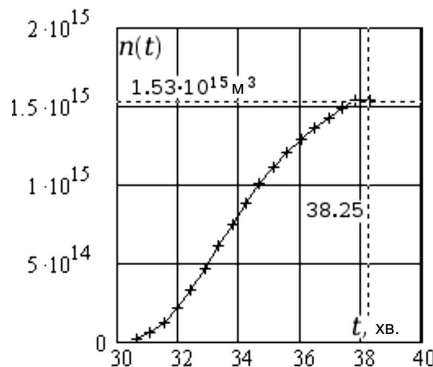


Рис. 15. Залежність загальної концентрації (м^{-3}) ЗТФ від часу, хв.

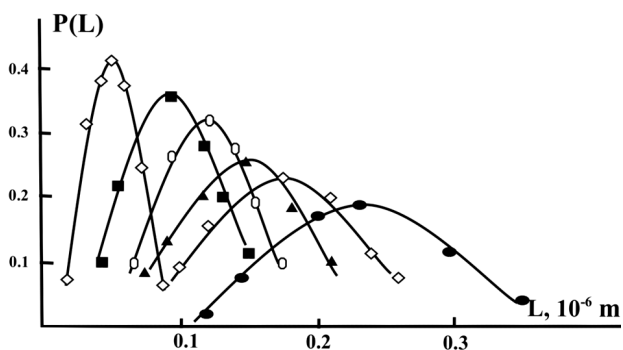


Рис. 16. Розподіли зародків кристалізації за розмірами, отримані лічильником Malver-6 впродовж різних проміжків часу після початку кристалізації: \diamond – 20 с; \blacksquare – 260 с; \circ – 500 с; \blacktriangle – 740 с; \diamond – 980 с; \bullet – 1580 с

розраховуємо критичні рівноважні радіуси ЗТФ, які утворюються в процесі зародження твердої фази, а розраховуючи швидкість утворення твердої фази CaCO_3 , визначаємо також концентрацію ЗТФ, що генеруються на час $t - n(t)$.

У формулі (11) μ , ρ_{K3} , σ_{K3} – відповідно, мольна маса, густина і поверхнева енергія ЗТФ; R_{μ} – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, L_{37} – добуток розчинності CaCO_3 ; приймемо: $\mu = 0,1 \text{ кг/моль}$; $T = 298 \text{ К}$; $R_{\mu} = 8,31 \text{ Дж/(М} \cdot \text{К)}$, а невідому величину $\sigma_{K3}/\rho_{K3} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ (Дж} \times \text{м)/кг}$.

За таких умов з (11) розрахуємо залежності $R_{cr}(t)$ та концентрацію ЗТФ $n(t)$, які показані на рис. 14 та 15. З цих рисунків випливає, що перенасиченню $G_{37} \approx 100$ ($i = 68$, відповідає часу 30 хв. від початку дослідів), при якому починають генеруватися ЗТФ і яке менше від ма-

критичного $\max G_{37} = 152$, відповідають ЗТФ з $R_{cr} = 8,15 \cdot 10^{-8}$ м.

Цікаво, що відповідно до рис. 14, на початку утворюються ЗТФ майже одного розміру, який впродовж 8 хв. практично сталий, а ЗТФ завдяки малому розміру оптично не помітні.

Масове ж виділення CaCO_3 починається з номера $i \approx 86$ (відповідає часу ≈ 38 хв. від початку дослідження), див. рис. 5 та рис. 14, коли радіус ЗТФ досягає $3 \cdot 10^{-7}$ м, а їх концентрація стає не меншою від $1,5 \cdot 10^{15}$ м $^{-3}$. Цей момент відповідає третьому періоду кристалізації. Саме з цього моменту, див. рис. 1, починається помітне зменшення концентрації іонів Ca^{2+} .

Зауважимо, що показані на рис. 14 дані узгоджуються з дослідженнями, виконаними в МЕІ [7] за допомогою лічильника Malver-6, див. рис. 16, на якому показана динаміка розподілу ЗТФ впродовж часу від моменту початку кристалізації.

Бачимо, що зафіксовані лічильником частинки мають початкові розміри близько $5 \cdot 10^{-8}$ м з малою дисперсією розмірів.

Порівнюючи рис. 14 та 16, знаходимо, що критичний розмір частинок, за нашими оцінками, становить $8 \cdot 10^{-8}$ м. Причиною цих розбіжностей можливо є похибка у виборі величини $\frac{\sigma_{кз}}{\rho_{кз}}$ при розрахунках, або різні умови дослідів.

Справді, у наших дослідях, показаних на рис. 14, час росту ЗТФ від початкового розміру до оптично помітного, тобто 0,08–0,3 мкм, тривав ≈ 8 хв. (проміжок від 30 хв. після початку дослідження до 38 хв.), тоді як на рис. 16 всього 20 с, що у 24 рази швидше. Це пов'язане з тим, що у наших дослідях кристалізація ініціюється повільним виділенням CO_2 з маточного розчину, а у досліді на рис. 16 – раптовим змішуванням компонентів розчину $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Проте, в подальшому, розміри ЗТФ у наших дослідях та на рис. 16 стають близькими.

З рис. 14–16 бачимо, що як у наших дослідях, так і у досліді [7], множина початкових ЗТФ практично монодисперсна. Це пояснюється однорідними початковими умовами об'ємної кристалізації. В подальшому монодисперсність на рис. 16 порушується внаслідок накладання двох процесів: утворення та росту ЗТФ. Згадані особливості початку нуклеації CaCO_3 , зокрема розподіл за розмірами ЗТФ та їх швидкості росту, отримані нами, узго-

джуються з пізнішими дослідженнями, виконаними LP-ТЕМ технікою, див. [14].

При цьому зауважимо, що практично однакові результати щодо початкових етапів нуклеації CaCO_3 , отримані нами недорогими та доступними засобами, які щодо інформативності не гірші за високотехнологічні дослідження в роботах [7] та [14].

4. Висновки

1. Завдяки використанню комплексу АКВА-2М нами практично одномоментно впродовж процесу кристалізації у квазінеперервному режимі вимірювалися основні параметри КГКВС. Це дозволило дослідити деталі ходу процесу виділення твердого CaCO_3 з перенасичених гідрокарбонатних розчинів, що за якістю близькі до природних поверхневих вод, і безпосередньо прослідкувати за основними стадіями виділення твердого CaCO_3 , зокрема розрахувати розмір і кінетику росту зародків твердої фази.

2. В період формування ЗТФ ($68 < i < 90$, де активність CO_3^{2-} досягає максимуму) координатою реакції є добуток активностей $(\text{CO}_3^{2-}) \cdot (\text{Ca}^{2+})$. Процес кристалізації на цьому етапі лімітується координацією та енергією взаємодії іонів при формуванні первинної структури твердої фази.

3. Важливо, що для часів $i > 86$ (точка зміни типу кінетики, яка відповідає мінімуму $d^2(\text{Ca}^{2+})/dt^2$ координатою реакції є добуток активностей $(\text{HCO}_3^-) \cdot (\text{Ca}^{2+})$, а крива $d(\text{Ca}^{2+})/dt$ добре апроксимується, починаючи з цього часу, розкладом у ряд за степенями координати реакції.

4. Показано, що на початковому етапі виділення твердої фази класичне кінетичне рівняння (10) добре описує процес, якщо вважати добуток розчинності L_{37} залежним від розмірів ЗТФ, тобто від енергетичного та конфігураційного факторів, див. (11).

5. Використовуючи залежність зміни в часі добутку розчинності, оцінено критичний розмір ЗТФ, який виявився рівним $(7-8) \cdot 10^{-8}$ м та їх початкову кінетику. Результати щодо розмірів ЗТФ близькі до отриманих іншими дослідниками.

6. Проміжок часу кристалізації до максимуму перенасичення ($i < 86$) характеризується утворенням ЗТФ. Їх розміри до початку масового виділення твердого CaCO_3 змінюються в межах від 0,08

до 0,3 мкм за вісім хвилин. Цей час є латентним періодом виділення твердої фази в умовах дослідю.

7. Встановлено, що на початковому етапі (латентний період виділення твердої фази) формується практично монодисперсна множина ЗТФ з $R_{cr} \approx 0,08$ мкм.

8. Масове виділення твердого карбонату кальцію, яке пов'язане з ростом уже утворених ЗТФ, починається після досягнення ЗТФ розмірів $>0,1$ мкм. Це підтверджується також оптичними даними щодо розсіяння світла.

9. Показано, що на кінцевій стадії виділення твердого карбонату кальцію, в умовах цього дослідю (при $i > 106$), а загалом після мінімуму похідної від активної концентрації іонів кальцію, реалізується дифузійний механізм кристалізації.

10. Досліджено кінетичні криві комплексів $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, CaCO_3^0 та $\text{Ca}(\text{OH})^+$. Показано, що максимальна концентрація перших сягає ≈ 1 мМ, а третього набагато менша 10^{-5} мМ впродовж дослідю.

1. В.З. Кочмарський, В.Р. Гаєвський, О.В. Кочмарський. Прогнозування складу води та відкладень солей твердості в циркуляційних системах охолодження. *Матеріали другої науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу та студентів УДАВГ*, ч. 3. 26.03–13.04, Рівне (1996), с. 30.
2. В.З. Кочмарський. Про механізм кристалізації CaCO_3 з водних карбонатних систем. *Вісник РДТУ* **2**, ч. 2, 37 (1999).
3. П.В. Данквертс. *Газо-жидкостные реакции* (Химия, 1973).
4. Л.С. Алексеев. Развитие методов оценки стабильности пресных вод. *Химия и технология воды* **11**, № 2, 137 (1989).
5. Е.В. Хамский. *Кристаллизация из растворов* (Наука, 1967).
6. В.Р. Гаєвський. Кристалізація CaCO_3 з гідрокарбонатних розчинів. *Вісник РДТУ* **3** (5), ч. 1, 233 (2000).
7. Л.Г. Васина, А.В. Богловский, Р.Н. Календарев. Изучение кинетики образования карбоната кальция в закрытой системе. *Труды МЭИ* **466**, 53 (1980).
8. G.H. Nancollas, M.M. Reddy. The crystallization of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 824 (1971).
9. А.М. Иванов, В.Я. Михайловский, Б.В. Галабцкий, К.А. Червинский. Кинетика превращения бикарбоната

натрия, калия и кальция в разбавленных водных растворах. *Журнал общей химии* **49**, № 3, 481 (1979).

10. L.N. Plummer, D.L. Parkhurst, T.M.L. Wigley. *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, edited by Everett A. Jenne (Am. Chem. Soc., 1979) [ISBN: 9780841204799].
11. A.M. Pritchard. Deposition of hardness salts. *Fouling Science and Technology* **145**, 261 (1988).
12. В.З. Кочмарський, О.В. Кочмарський. Протинакипна обробка водного теплоносія поверхнево активними інгібіторами. *Вода і водоочисні технології* № 1–2 (43–44), 30 (2010).
13. В.А. Киреев. *Краткий курс физической химии* (Химия, 1978).
14. L.M. Hamm, A.J. Giuffre, N. Han, J. Tao, D. Wang, J.J. Yoreo, P.M. Dove. Reconciling disparate views of template-directed nucleation through measurement of calcite nucleation kinetics and binding energies. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111** (4), 1304 (2014).

Одержано 13.09.16

V.Z. Kochmarskii, V.R. Gayevskii, N.L. Tyshko

CALCIUM CARBONATE CRYSTALLIZATION FROM HYDROCARBONATE SOLUTIONS

S u m m a r y

The kinetics of CaCO_3 precipitation from model solutions formed by preliminary saturating deionized water with CO_2 and by adding NaHCO_3 and CaCl_2 has been considered. The characteristic feature of the method is the almost simultaneous measurement of the activities of major components of the aqueous calcium hydrocarbonate system (ACHCS): Ca^{2+} , CO_2 , HCO_3^- , as well as pH and the temperature. CaCO_3 crystallization was provided with the help of the CO_2 degassing by air. The processes running in the ACHCS during the degassing can be divided into four stages: dissociation of CaHCO_3^+ complexes; formation of crystal nuclei in the solution; a transitive stage, which includes the final phase of crystal nucleation and the initial growth of newly formed crystals; and intensive growth of crystal nuclei, which gives rise to the mass CaCO_3 precipitation. The product $(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})$ is a reaction coordinate for the second stage of CaCO_3 precipitation, whereas $(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{HCO}_3^-)$ for the third and fourth stages. The kinetics of growth of crystal nuclei and their concentration are calculated for the second stage, by using the concept of CaCO_3 dissolution product that depends on the crystal nucleus size. During the process of crystal nucleation, the crystal size remains practically stable ($\approx 8 \times 10^{-8}$ m), and the concentration reaches $1.5 \times 10^{-15} \text{ m}^{-3}$. The mass CaCO_3 precipitation (the fourth stage) starts when the crystal nuclei reach dimensions of about 3×10^{-7} m.