

УДК 621.187.

АНАЛІЗ СПЕКТРУ КОЛИВАНЬ ШВИДКОСТЕЙ РЕАКЦІЙ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ CaCO_3 У ГІДРОКАРБОНАТНИХ ВОДНИХ СИСТЕМАХ

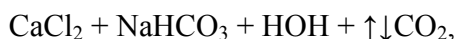
В.З. Кочмарський

Національний університет водного господарства і природокористування, фізико-технологічна лабораторія водних систем, м. Рівне
e-mail orest-kr@ukr.net

Встановлено, що швидкості зміни концентрацій CO_2 , Ca^{2+} та H^+ в системі " $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{HOH} + \uparrow\downarrow\text{CO}_2$ ", попередньо насиченій двооксидом вуглецю, внаслідок його видудання повітрям, мають пульсаційний характер. Амплітуда коливань більша за похибку вимірювань. Виконано аналіз Фур'є цих процесів і визначено характерні періоди коливань, незв'язані з пульсаціями температури. Визначені періоди зіставляються з характерними часами внутрішніх перетворень у системі. Деякі з цих періодів близькі до відомого часу гідролізу CO_2 та розпаду комплексу CaHCO_3^+ .

Ключові слова: кальцій, гідрокарбонатна система, коливання, швидкість, зміна концентрацій, аналіз Фур'є, пульсації, характерні часи реакції.

У роботах [1,2] досліджувалась кінетика виділення карбонату кальцію з попередньо насиченого CO_2 водного розчину у термостатованій комірці. Розглядалась кальцій-гідрокарбонатна система (КГКС)



яка обмінюється з оточенням CO_2 , і у якій можливе виділення твердого карбонату кальцію за умови, що початковий CaCO_3 відсутній. Концентрації йонів Ca^{2+} - 5ммоль/дм^3 , HCO_3^- (до насичення CO_2) - 10ммоль/дм^3 . Систему насичували CO_2 під тиском близьким до атмосферного, а пізніше концентрація CO_2 зменшувалася продувкою реакційного середовища повітрям. Впродовж процесу дегазації рН змінювали в межах $5 < \text{pH} < 7.5$. Температура середовища підтримувалася на рівні $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Методика і техніка досліджень описані в [1]. Як і в [1] тут прийняті позначення для активних концентрацій компонент системи, моль/дм³: $X_1 = (\text{HCO}_3^-)$; $X_2 = (\text{CO}_2)$; $X_3 = (\text{CO}_3^{2-})$; $X_4 = (\text{H}^+)$; $X_5 = (\text{OH}^-)$; $X_6 = \text{HOH}$; $X_7 = (\text{Ca}^{2+})$; $X_8 = \text{CaCO}_3$; $X_{18} = (\text{CaHCO}_3^+)$, $X_{38} = \text{CaCO}_3^0$.

У типових дослідах з кристалізації спостерігалася коливальна залежність швидкості виділення CaCO_3 від часу (див. рис. 1).

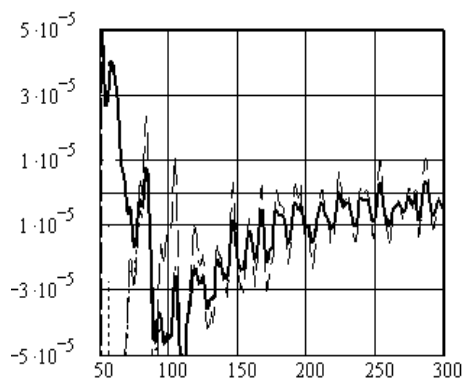


Рис. 1. Швидкість зміни концентрації Ca^{2+} : виміряна, товста крива, та розрахована з використанням X_1 , визначеного з умови електронейтральності та на підставі (5), див. (6). $\Delta t = 27\text{с}$.

На перших порах припускалось, що така поведінка швидкості пов'язана з випадковою похибкою вимірювань, проте, амплітуда коливань була більшою від похибки. Природно було проаналізувати коливання швидкості виділення CaCO_3 детальніше, тим більше, що такі ефекти спостерігалися і при вимірюванні концентрацій CO_2 та pH.

Однією з можливих причин цих коливань могла б бути нестабільність температури середовища. Було виконано частотний аналіз пульсацій температури, виділено його вклад в коливання згаданих величин і визначено незалежні від температури характерні періоди процесів, що викликають малі зміни концентрацій Ca^{2+} , CO_2 та pH. Крім цього, ще однією можливою причиною коливань могла б бути саме продувка повітрям, яка забезпечувалась розпиленням через металопористу насадку. Додатково, щоб уникнути неоднорідності розподілу повітря в об'ємі комірки, реакційне середовище постійно перемішувалось магнітною мішалкою з частотою 0,1...0,5 об/с.

В роботах [1,2] для опису процесу виділення твердого CaCO_3 запропоновано кінетичні рівняння, які ґрунтуються на законах збереження загальної кількості молів неорганічного вуглецю та йонів кальцію і адекватно описують кристалізацію CaCO_3 (див. (5)). Показано, що процес утворення твердого CaCO_3 багатостадійний.

На першому етапі видалення CO_2 (відповідає вимірюванням з номером $50 < i < 68$) формується перенасичена гідрокарбонатна система, у якій проходить гетерогенна кристалізація на макроскопічних поверхнях, коли індекс рушійної сили кристалізації (IPCK) ≈ 1 , див. (1) та рис. 2.

$$\text{IPCK} = \frac{(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})}{L_{\text{CaCO}_3}}, \quad (1)$$

де (X_i) – активна концентрація X_i компоненти; L_{CaCO_3} – добуток розчинності CaCO_3 ; IPCK- характеризує ступінь відхилення КГКС від рівноваги щодо CaCO_3 , якщо $\text{IPCK} > 1$, то CaCO_3 виділяється з водної системи, якщо $\text{IPCK} < 1$, то розчиняється.

На другому етапі, коли $\text{IPCK} > 13$ починається гомогенна кристалізація, яка полягає у масовому формуванні мікроскопічних кристалічних зародків (КЗ), розміри яких $\approx 5 \cdot 10^9 \dots 10^{-8}$ м. Концентрація йонів кальцію при цьому практично не змінюється - протікає прихована (латентна) стадія кристалізації.

На третьому етапі при $\text{IPCK} \approx 120$ поряд з масовим зародженням КЗ продовжується їх ріст до 10^{-7} - 10^{-6} м, внаслідок чого розчин мутніє. При подальшому рості КЗ втрачається броунівська стабільність системи – розчин починає світлішати. При цьому концентрація йонів кальцію та бікарбонату помітно зменшується.

Четвертий етап відповідає росту КЗ та їх осадженню. Розчин освітлюється.

Зауважимо, що в [2] показано, що третій та четвертий етапи кристалізації контролюються дифузійною йонного матеріалу до зародків.

Як вже згадувалося, при дослідженні виділення CaCO_3 з КГКС у типових дослідах з кристалізації спостерігалася виражена коливальна залежність швидкості виділення CaCO_3 від часу (див. рис. 1). Якщо припустити, що причиною коливань є внутрішні процеси в системі, то виникає питання, які реакції, що супроводжують виділення CaCO_3 , відповідальні за таку поведінку швидкості кристалізації. Враховуючи, що основними компонентами КГКС на перших

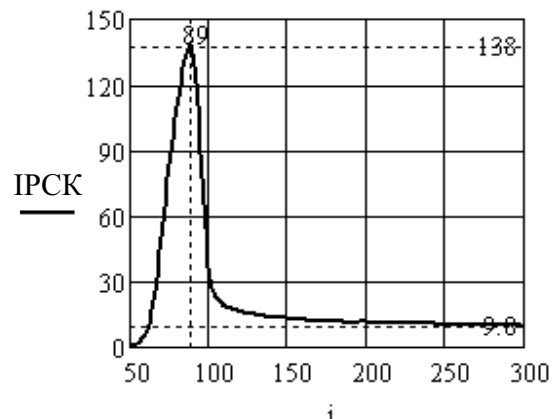
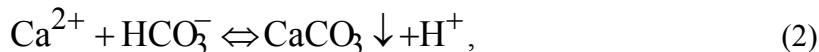


Рис. 2. Залежність IPCK від номеру виміру. Штрихованими лініями відображені характерні величини, $\Delta i = 27\text{с}$.

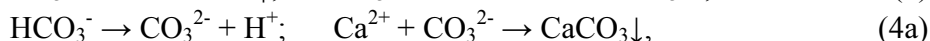
етапах кристалізації є йони Ca^{2+} та HCO_3^- , за таку поведінку могла б відповідати реакція депротонізації бікарбонатного йона в полі Ca^{2+} [3], [4],



яка супроводжується виділенням CaCO_3 та йонів водню і зменшенням рН. З (2) бачимо, що за недостатньої кількості йонів H^+ реакція зміщена вправо, проте, при виділенні CaCO_3 реакційне середовище насичується протонами, реакція зміщується вліво і виділення CaCO_3 гальмується. Протони усуваються з маточного середовища завдяки реакції



з наступною дегазацією CO_2 . Відповідно до (3) реакція (2) зміщається вправо, відновлюючи виділення CaCO_3 . Паралельно з (3) протікають також реакції



які мають різні характерні періоди протікання і закінчуються виділенням CaCO_3 . Із вказаних реакцій повільною є друга реакція (4) з утворенням карбонатних йонів, та перша (4a), а швидкою - друга реакція (4a) з виділенням CaCO_3 .

Зуважимо, що реакції (3) та перша з (4) вказують на можливу залежність періоду та інтенсивності коливань від швидкості видалення CO_2 . Загалом бачимо, що у процесі виділення CaCO_3 задіяні всі основні компоненти КГКС. Саме на це зверталась увага при аналізі періодичних процесів виділення CaCO_3 у живій природі, зокрема, при рості коралів чи скелетів тварин [5], оскільки останні можуть змінювати насичення органічних рідин двооксидом вуглецю, регулюючи таким чином рН середовища.

В роботі [1] було показано, що кінетичне рівняння для виділення CaCO_3 , отримане на підставі законів збереження суми карбонатів, має вигляд

$$\dot{X}_7 = X_1' + X_2' + X_3' + a_2(X_2 - X_{2e}), \quad (5)$$

яке при використанні наближення $X_1 \approx 2X_7$, призводить до залежності

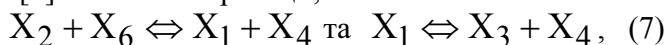
$$\dot{X}_7 = -X_2' - a_2(X_2 - X_{2e}). \quad (6)$$

У формулах (5), (6) a_2 – константа Генрі для дегазації CO_2 ; X_{2e} – рівноважна (до атмосферного CO_2) концентрація CO_2 у розчині; X_i' – похідна за часом від компоненти X_i .

Результат розрахунку кінетики виділення Ca^{2+} за (6) показаний на рис. 1 (штрихована крива), де він порівнюється з даними прямих вимірювань Ca^{2+} , що виконувались у ФТЛВС НУВГП, див. [1,4]. Бачимо, що розраховані та виміряні величини близькі за винятком проміжку часу $i < 85$ і здійснюють коливання практично з однаковим періодом. Порівняння кривих 1 та 2 на рис. 2 свідчить про реальність коливань швидкості виділення CaCO_3 , рівно ж як і зміни

концентрації розчиненого CO_2 , оскільки вимірювання Ca^{2+} та CO_2 виконувались двома різними електродами, що зменшує підозру про приладову похибку. Процеси (2)...(6) ґрунтуються на перетвореннях CO_2 і вказують на провідну роль у виділенні CaCO_3 розчиненого CO_2 .

Крім коливальних процесів, пов'язаних з виділенням CaCO_3 , подібні явища спостерігалися під час дослідження наближення до рівноваги підсистеми $\{X_1, X_2, X_3, X_4\}$ в умовах дегазації попередньо насиченої CO_2 КГКС [1]. Вивчалися реакції,



рівновага щодо яких характеризується співвідношенням [6]

$$G_{123} = \frac{X_3 \cdot X_4^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot X_2}, \quad (8)$$

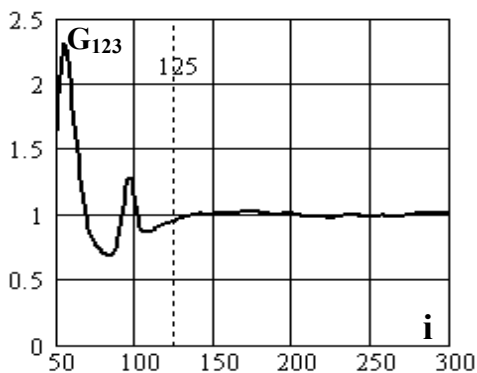
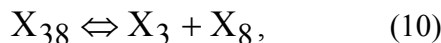
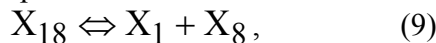


Рис. 3. Залежність фактора спільної рівноваги щодо реакцій (6) G_{123} від номеру виміру i , $\Delta i = 27$ с.

залежність якого від часу видалення CO₂ показана на рис. 3. Бачимо, що на початку дегазації ($i < 60$) процеси відбуваються за недостатньої кількості CO₂, а у проміжку $65 < i < 80$ концентрація CO₂ збільшується, досягаючи максимуму при $i \approx 80$, що відповідає максимуму ІРСК. У подальшому процес повторюється. Рівновага у підсистемі {X₁, X₂, X₃, X₄} настає після 125 виміру, або через 34 хв. після початку дегазації.

Отже, можемо сказати, що для проміжку часу ($i = 50 \div 125$), де відбувається інтенсивна дегазація CO₂, реакції (6) протікають немонотонно. Рівновага у цій підсистемі встановлюється лише через 34 хв. після початку дегазації.

Крім цього, в [2] досліджувалася залежність від часу концентрацій кальцієвих комплексів X₁₈ та X₃₈ (див. рис. 4), які утворюються та розпадаються за схемами



кінетика яких описується бінарними рівняннями

$$\dot{X}_{18} = c_{18} \cdot X_1 \cdot X_8 - c_{18} \cdot k_{18} \cdot X_{18}, \quad (11)$$

$$\dot{X}_{38} = c_{38} \cdot X_3 \cdot X_8 - c_{38} \cdot k_{38} \cdot X_{38}, \quad (12)$$

c_{18} та c_{38} – кінетичні сталі, що відповідають за генерацію комплексів, а добуток $c_{18} \cdot k_{18}$ та $c_{38} \cdot k_{38}$ – описують їх розпад. За відомих концентрацій X₁ та X₈ інтегрування

(11) і (12) нескладне. Невідомі константи c_{18} та c_{38} знаходили, порівнюючи динамічно визначені X₁₈ та X₃₈ з їх рівноважними величинами, що відповідали кінцевій фазі кристалізації ($i > 250$). Нами встановлено, що константи c_{18} та c_{38} з точністю $\approx 10\%$ рівні

$$c_{18} = 3.0 \cdot 10^{-2}, \quad c_{38} = 5.5 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Характерні часи процесів розпаду комплексів відповідно такі:

$$T_{18} = 1/(c_{18} \cdot k_{18}) = 390 \text{ с}, \quad T_{38} = 1/(c_{38} \cdot k_{38}) = 1.2 \cdot 10^4 \text{ с}.$$

Результати розрахунків залежностей X₁₈ та X₃₈ від часу (номеру виміру i , $\Delta t = 27 \text{ с}$) показано на рис. 4.

Зауважимо, що у доступних нам літературних джерелах, відсутня інформація про величину і залежність концентрації комплексів X₁₈ та X₃₈ від часу, зокрема, в процесі контрольованої кристалізації. Тому дані на рис. 4 мають самостійне значення. Зокрема, важливими для досліджень кінетики КГКС є визначені тут параметри c_{18} , T_{18} та c_{38} , T_{38} .

Для визначення періодів коливань швидкостей зміни параметрів КГКС, нами виконано дискретний Фур'є – аналіз, наведених на рис. 2 залежностей та похідних від X₂, X₇ та X₁₈. Результат показаний на рис. 5.

Для врахування впливу на коливальні процеси температури, виконано аналіз Фур'є-пульсацій температури реакційного середовища. Розподіл Фур'є – амплітуд температури залежно від частот (номерів частот) показано на рис. 7.

З рис. 5 бачимо, що за рідким винятком частоти, що відносяться до різних параметрів, групуються, що вказує на спільність причин, які їх породжують. А з рис. 7 випливає, що діапазон частот коливань температури перекриває діапазон коливань параметрів X₂, X₇, X₈ та X₁₈ і більшість частот коливань співпадає з частотами пульсацій температури.

Отже, з рис. 5 та 7, можемо зробити висновок, що більшість коливань параметрів зумовлена неконтрольованими змінами температури. Усунемо ці коливання, а для цих, що залишились, розрахуємо відповідні періоди. Результати показані на рис. 6.

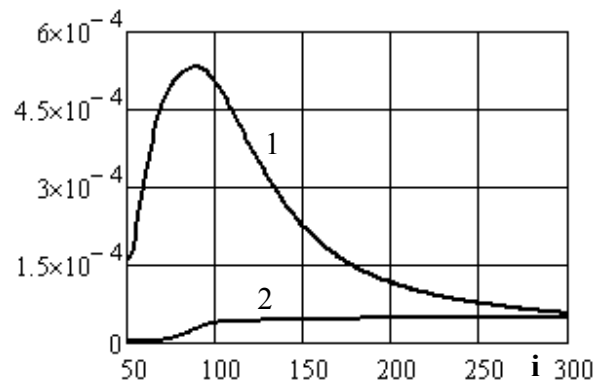


Рис. 4. Залежності розрахованих за (11) та (12) концентрацій X₁₈ (крива 1) та X₃₈ (крива 2), моль/дм³, від номеру виміру.

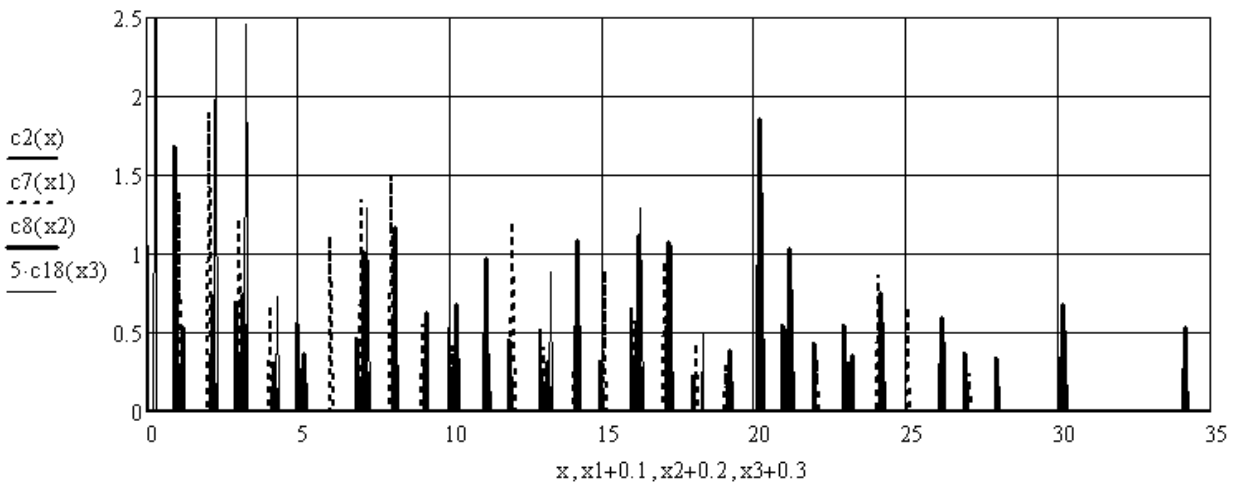


Рис. 5. Дискретні Фур'є – амплітуди коливань, що відповідають похідним від X_1 , X_2 , X_8 та X_{18} , відповідно. На горизонтальній осі - номери частот цих коливань.

З літературних даних [7] відомо, що процес гідролізу CO_2 має характерний час 60...90 с. Тому процеси, що мають період $T_{21} = 78\text{с}$ та $T_{71} = 84\text{с}$ і які стосуються параметрів X_2 та X_7 можна вважати відповідальними саме за гідроліз CO_2 за схемою: $\text{CO}_2\uparrow + \text{HOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$.

| $T_{2i} :=$ | $T_{7i} :=$ | $T_{8i} :=$ | $T_{18i} :=$ |
|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 78 | 84 | 96 | 150 |
| 96 | 96 | 123 | 402 |
| 138 | 360 | 180 | |

Рис. 6. Представлені періоди коливань, швидкостей зміни параметрів X_1 , X_2 , X_8 та X_{18} , які не пов'язані з неконтрольованими змінами температури в процесі вимірювання. Періоди подані в секундах.

З рис. 6 бачимо, що існують процеси, які зачіпають компоненти X_2 , X_7 та X_8 одночасно і мають однакові періоди

$$T_{22} = T_{72} = T_{81} = 96 \text{ с.}$$

Ймовірно, вони відносяться до реакцій, які ініціюються гідролізом HCO_3^- , зокрема $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2\uparrow$; $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CaOH}^+$.

Процеси з близькими періодами $T_{23} = 138$, $T_{83} = 123$, та $T_{182} = 150$ с, що відносяться до зміни концентрацій CO_2 , Ca^{2+} та CaHCO_3^+ можливо завдячують реакціям



Періоди $T_{73} = 360$ с та $T_{182} = 402$ с близькі до характерного часу $T_{18} = 390$ с, який відповідає розпаду комплексу CaHCO_3^+ , див. (11).

Залишився невизначеним період $T_{83} = 180$ с, який можна зіставити з утворенням і розпадом комплексів CaCO_3^0 чи рекомбінацією $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow$.

Отже, Фур'є - аналіз коливань швидкостей зміни параметрів X_2 , X_7 та X_8 дозволив визначити ймовірну причину коливань, незв'язаних зі змінами температури і визначити характерні часи відповідних реакцій і, хоча б у першому наближенні, окреслити реакції, що можуть бути відповідальними за ці коливання.

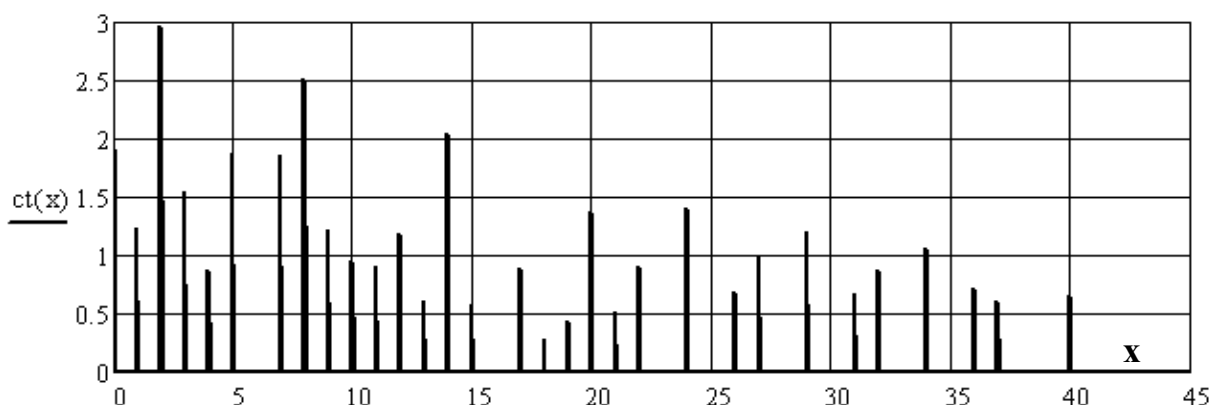


Рис. 7. Дискретні Фур'є – амплітуди коливань, що відповідають зміні температури впродовж експерименту. На горизонтальній осі - номери частот коливань, що відповідають амплітудам.

Така ідентифікація внутрішніх процесів, які відповідають визначеним періодам умовна і необхідні додаткові експерименти та модельні розрахунки, що дозволили б остаточно встановити наявність коливних процесів, зумовлених внутрішньосистемними перетвореннями, зокрема, уточнити вплив малих пульсацій газового потоку під час дегазації CO_2 повітрям.

Висновки

1. Під час дослідження швидкостей зміни концентрацій компонентів КГКС таких, як CO_2 , H^+ та Ca^{2+} встановлено, що вони здійснюють малі коливання, амплітуда яких більша від похибки вимірювань.

2. Причиною більшості з цих коливань є неконтрольована зміна ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) температури реакційного середовища. Проте виявлені незалежні від температури коливання. Для них визначено характерні періоди, деякі з яких (T_{21} та T_{71}) близькі до характерного часу гідролізу, а періоди $T_{73} = 360$ с та $T_{182} = 402$ с близькі до характерного часу $T_{18} = 390$ с, який відповідає розпаду комплексу CaHCO_3^+ .

3. Зроблено спробу зіставити з визначеними частотами характерні часи інших реакцій, що супроводжують виділення CaCO_3 .

4. Проведена тут ідентифікація реакцій та їх характерних часів є попередньою і вимагають подальшого всестороннього дослідження, зокрема, що стосується уточнення впливу малих пульсацій повітряного потоку, яким CO_2 виноситься з реакційного середовища.

5. Відповідно до згаданого вище, необхідно детально дослідити залежність розподілу частот від швидкості видування CO_2 повітрям.

АНАЛИЗ СПЕКТРА КОЛЕБАНИЙ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ CaCO_3 В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

В.З. Кочмарский

Национальный университет водного хозяйства и природопользования, физико-технологическая лаборатория водных систем, г. Ровно
e-mail: orest-kr@ukr.net

Определено, что скорости изменения концентраций CO_2 , Ca^{2+} и H^+ в системе " $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{HON} + \uparrow\downarrow\text{CO}_2$ ", предварительно насыщенной диоксидом углерода, вследствие его удаления продувкой воздухом имеют пульсационный характер. Амплитуда этих колебаний больше погрешности измерений. Выполнен анализ Фурье этих процессов и определены характерные периоды колебаний, несвязанных с пульсациями температуры. Полученные

периоды сопоставляются с характерных временами внутренних преобразований в системе. Некоторые из этих периодов близки к известному времени гидролиза CO_2 и распада комплекса $CaHCO_3^+$.

Ключевые слова: кальций, гидрокарбонатная система, колебания, скорость, изменение концентраций, анализ Фурье, пульсации, характерные времена реакций.

ANALYSIS OF THE SPECTRUM OF REACTION RATE OSCILATIONS AT $CaCO_3$ CRYSTALLIZATION IN HYDROCARONATE WATER SYSTEMS

V. Kochmarskii

National University of Water and Environment Engineering. Physics and Technologic
Laboratory of Water Systems, Rivne.
e-mail: orest-kr@ukr.net

It has been determined that the rate of CO_2 , Ca^{2+} , and H^+ concentration change in the “ $CaCl_2 + NaHCO_3 + \downarrow \uparrow CO_2$ ” system previously saturated with carbon dioxide as a result of its air blowing out has a pulsation character. Oscillation amplitude is greater than measurement errors. Furrier’s analysis of these processes has been made and characteristic oscillation periods that are not connected with temperature pulsation have been determined. Specified periods are compared to characteristic time of inner transformations in the system. Some of these periods are close to the known CO_2 hydrolysis time and $CaHCO_3^+$ complex dissociation.

Key words: calcium, hydrocarbonate system, oscillation, rate, concentration change, Furrier’s analysis, pulsation, characteristic reaction time.

Список літератури

1. В.З. Кочмарський. Кінетика кристалізації $CaCO_3$. Квазірівноважна модель. // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. — 2010. — № 1(1). — Ст. 12—20.
2. В.З.Кочмарський. Кристалізація $CaCO_3$ з водних систем. Динамічна модель.//Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. — 2010. — № 2(2). — Ст.14—27.
3. L.N. Plummer, D.L. Parkhurst, T.M.L. Wigley. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. // In Jenne E., ed., Chemical Modeling – Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics in Aqueous Systems. Am. Chem. Soc.: Washington, D.C. — 1979. — P. 537 — 575.
4. В.Р. Гаєвський. Кристалізація $CaCO_3$ з гідрокарбонатних розчинів. // Вісник РДТУ. Рівне. — 2000. — В. 3(5). — Ч. I. — Ст. 233—242.
5. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. Т. 2. — Москва. — Мир. — 1975. — 480 с.
6. В.З. Кочмарський. Означення індексів стабільності кальцій-карбонатної водної системи через її критерії нерівноважності. // Збірник статей III н/т конференції до 75 річчя Української державної академії водного господарства, Рівне. — 1997. Ст. 22—33.
7. П.В. Данквертс. Газо-жидкостные реакции. Москва, Химия. — 1973. — 291 с.