

УДК: 541.133;628.187.12

Кочмарський В.З., к.ф.-м.н., доцент (Національний університет водного господарства і природокористування, Фізико-технологічна лабораторія водних систем (ФТЛВС), м. Рівне)

КІНЕТИКА КРИСТАЛІЗАЦІЇ CaCO_3 . КВАЗІРІВНОВАЖНА МОДЕЛЬ

Досліджується кінетика кристалізації CaCO_3 з гідрокарбонатної системи (ГКС) при $\text{pH} < 10$. Для моделювання процесів в ГКС використовується квазірівноважне наближення. Показано, що в такому наближенні стан ГКС повністю визначається двома параметрами – концентрацією CO_2 та pH . Інші параметри та їх зміна у часі може бути розрахована за цими двома. Розрахунки порівнюються з дослідними даними вимірювань pCa , pCO_2 , pCO_3 та pH . Показано, що інтенсивна кристалізація є суттєво нерівноважним процесом і квазірівноважні розрахунки адекватні дослідним даним лише на кінцевому етапі кристалізації.

CaCO_3 crystallization kinetics from hydrocarbonate systems (HCS) at $\text{pH} < 10$ is being investigated. Quaziequilibrium approximation is used for process modeling with HCS. It has been shown that the state of HCS in such approximation is fully determined by two parameters': CO_2 concentration and pH . Other parameters and their change in time may be calculated by these two factors. Calculations are compared with the experimental data of pCa , pCO_2 , pCO_3 and pH measurements. It has been shown that intensive crystallization is an essentially nonequilibrium process and quaziequilibrium calculations are adequate to experimental data only in the final stage of crystallization.

Розуміння фізико-хімічних засад процесу кристалізації карбонату кальцію важливе для багатьох галузей науки і техніки. Зокрема, для процесів формування літосфери, консервації технологічних викидів парникового газу CO_2 у формі осадових океанічних твердих карбонатів, проблеми кольматації нафтогазових та водопродуктивних свердловин, а також для розробки способів запобігання твердим відкладенням на теплообмінних поверхнях, що контактують з водним середовищем, де відкладення погіршують умови теплообміну і призводять до втрат енергоресурсів [1-8] та скорочення терміну придатності обладнання.

Переважно при розрахунках процесів у гідрокарбонатних систем (ГКС) використовують співвідношення, що впливають з умов рівноваги дисоціації вугільної кислоти першого та другого ступенів та рівноважної розчинності CaCO_3 . Проте більшість процесів водопідготовки, наприклад, іонний обмін,

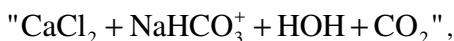
дегазація, просочування через мембрани чи випарювання в сучасних технологічних системах протікають досить швидко, і правомірність застосування рівноважних співвідношень для прогнозу поведінки ГКС є сумнівною.

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

Суть такого наближення полягає у тому, що умовно процеси в ГКС ділимо на два класи, швидкі – до них відносимо реакції всередині ГКС, зокрема дисоціацію вугільної кислоти першого та другого ступенів чи утворення карбонатних і гідрокарбонатних комплексів; та повільні – процеси газообміну та кристалізації, для них використовуємо відповідні кінетичні рівняння. В межах такого підходу виконується послідовний аналіз стану ГКС в процесі одночасної дегазації та кристалізації CaCO_3 .

1. Формулювання моделі процесу кристалізації CaCO_3

Розглянемо відкриту гідрокарбонатну систему типу:



яка обмінюється з оточенням двооксидом вуглецю CO_2 і у якій можливе виділення твердого карбонату кальцію. Вважаємо, що у даній ГКС $\text{pH} < 10$. Позначимо мольні концентрації компонентів системи, моль/дм³:

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

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

Із закону збереження загальної кількості молів карбонатів отримуємо, що у будь-який момент часу динаміка зміни суми концентрацій карбонатів Sc у ГКС описується рівняннями:

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

де \dot{X}_2^{dg} – швидкість видалення (газообміну) CO_2 з маточного розчину; \dot{X}_{10} , \dot{X}_{18} , \dot{X}_{38} – швидкості виділення твердого $CaCO_3$ та утворення відповідних іонних комплексів; у подальшому позначаємо $\frac{dX}{dt} \equiv \dot{X}$.

Перше рівняння (2) стосується процесів обміну CO_2 з атмосферою, коли кристалізація $CaCO_3$ відсутня, проте іонні комплекси можуть утворюватися. Друге – враховує виділення твердого $CaCO_3$ (доданок \dot{X}_{10}) та паралельне утворення іонних комплексів.

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

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

без виділення твердих карбонатів та

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

з виділенням твердого $CaCO_3$.

S_{Ca}^o – стала початкова сума концентрацій компонентів з вмістом кальцію, моль/дм³.

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

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

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

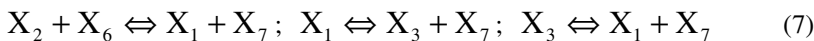
$$\dot{X}_8 = \dot{Sc} - \dot{X}_2^{dg} = \dot{X}_1 + \dot{X}_2 + \dot{X}_3 + a_2 \cdot (X_2 - X_{2e}). \quad (5)$$

У (5) процес обміну CO_2 (швидкості дегазації-сатурації) змодельовано наближенням Генрі

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

де a_2 – константа Генрі для дегазації CO_2 ; X_{2e} – рівноважна до атмосферної концентрація CO_2 у розчині.

Припустимо, що процеси у ГКС відбуваються *квазірівноважно*. Тобто вважаємо, що реакції взаємного перетворення компонентів всередині ГКС



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

Кристалізація відсутня

За цих умов з (4) отримуємо вираз для швидкості зміни концентрації іонів кальцію, а з (3а) їх концентрацію.

Врахуємо, що при рівновазі реакцій (7) сума карбонатів може бути записаною у вигляді співвідношення

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

K_1, K_2 – термодинамічні константи рівноважної дисоціації вугільної кислоти першого та другого ступенів, γ_1, γ_2 – коефіцієнти активності одно- та двозарядних іонів.

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

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

$f_2'(X_7)$ – похідна по X_7 від $f_2(X_7)$,

$$X_8 = S_{Ca}^o \cdot f_8(X_2, X_7),$$

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

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

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

Рівняння (9) - (11) представляють закон зміни концентрації Ca^{2+} та інших компонентів ГКС у квазірівноважному наближенні, **коли відсутня кристалізація**, тобто $X_{10} = 0$. З виразів (9) та (10) випливає, що зміна концентрації Ca^{2+} у квазірівноважному наближенні залежить лише від **швидкості зміни концентрації розчиненого CO_2 та рН системи**.

Діапазон зміни концентрації Ca^{2+} **визначається ємкістю підсистеми кальцієвих гідрокарбонатних та карбонатних комплексів**, тобто не перевищує (6 ÷ 15)% від початкової концентрації іонів кальцію.

Кристалізація присутня

Вплив виділення твердого $CaCO_3$ на стан гідрокарбонатної системи (ГКС)

описується рівнянням (3б) та (4). Інтегруючи останнє, отримуємо:

$$X_8(t) = X_8(t_0) + S_C(t) - S_C^0 - \Delta X_2^{dg}(t). \quad (12)$$

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

Комбінуючи (12) та (3б), знаходимо вираз для концентрації карбонату кальцію для $t > t_{cr}$ (часу початку кристалізації), що виділяється в системі:

$$X_{10} = S_{Ca}^0 - X_8 \cdot f_8(X_2, X_7). \quad (14)$$

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

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

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

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

Оскільки ΔX_2 у нейтральних та слабо лужних водах мале, то **при сталому pH виділення твердих форм кальцію контролюється дегазацією CO_2 .**

Система рівнянь (2) – (15) дозволяє розрахувати параметри ГКС: $[HCO_3^-]$, $[Ca(HCO_3)^+]$, $[Ca^{2+}]$, $[CaCO_3]$ та ін., вимірюючи величини pH та $[CO_2]$, **не вникаючи у суть механізму кристалізації.** Це наслідок методів розрахунку, що ґрунтуються на законах збереження, зокрема (2) та (3), що встановлюють зв'язки між початковими та кінцевими параметрами ГКС.

Обробляючи експериментальні дані на підставі рівнянь (2) – (15), можемо судити про адекватність прийнятої моделі, тобто переконатись у тому, чи справедливе припущення про рівноважність реакцій (7) в процесі стимульованої кристалізації в ГКС. Щоб це зробити, необхідно мати можливість незбурюючих вимірювань pH та pCO_2 у майже неперервному режимі.

2. Установка та методика експериментів

Кінетичні дослідження ГКС виконувалися на комплексі АКВА, описано-

му в [9]. Схема установки показана на рис. 1. Для забезпечення контрольованої кристалізації реакційне середовище (розчин NaHCO_3 , приготований на дистилаті з провідністю $2 \div 3$ мкСм/см) у вимірній комірці 14, попередньо насичувалось двооксидом вуглецю з балона 17 до стабільних показів давачів,

створюючи таким чином ГКС. Кристалізація ініціювалася видаленням CO_2 з ГКС продувкою повітрям, для чого використовувався мікрокомпресор 16, який під'єднувався до комірки через газовий ротаметр 18, а розпилення повітря забезпечувалося металопористою насадкою 13. Процес кристалізації контролювався набором іонселективних електродів 1...8, а температура в комірці підтримувалася в межах $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ термостатом 20 завдяки циркуляції теплоносія у водяній оболонці 15 комірки 14. Гомогенізація маточного розчину забезпечувалася пропелерною мішалкою 12 з електроприводом 10.

Після стабілізації температури і калібрування давачів за методикою [10] записували параметри початкового стану (температуру, $p\text{Ca}$, $p\text{CO}_2$, $p\text{CO}_3$, $p\text{H}$,

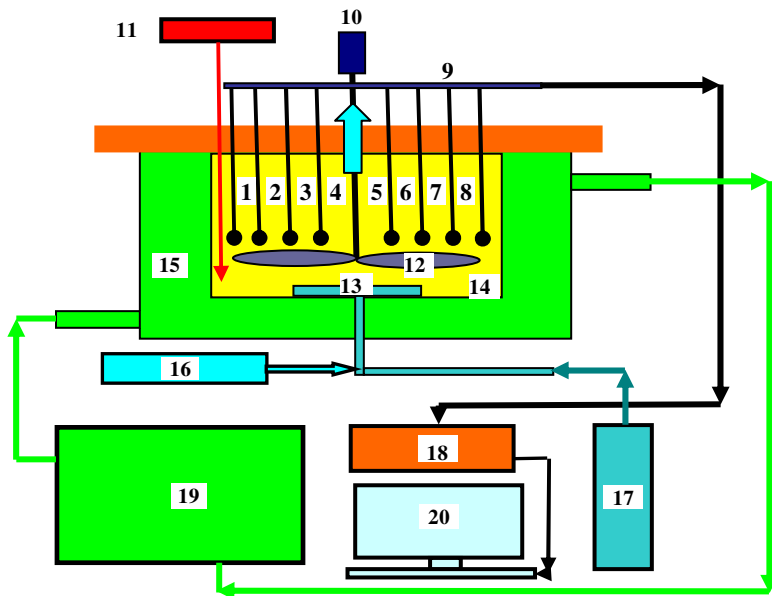


Рис. 1. Блок-схема комплексу АКВА в режимі дослідження процесів кристалізації карбонату кальцію з перенасичених ГКС. 1...8-вимірні електроди: порівняння, $p\text{H}$, E_h , $p\text{CO}_2$, $p\text{Ca}$, $p\text{CO}_3$, давач електропровідності і температури відповідно. 9-шина давачів; 10-електродвигун мішалки; 11- система дозування реактивів; 12-мішалка; 13-металопористий диспергатор; 14-вимірна комірка; 15-оболонка системи стабілізації температури комірки; 16-компресор системи дегазації комірки; 17-балон з діоксидом вуглецю; 18-високоомний підсилювач електродних сигналів; 19-термостат 1ТЖ-0-03; 20-ПК та програмований електронний комутатор

електропровідність та світлопропускання), цьому на рис. 2 відповідає початкова горизонтальна ділянка кривої. Після цього в автоматичному режимі робили дегазацію CO_2 , опитуючи давачі з періодом $\Delta t = 27\text{с}$ ($i = 51 \div 300$).

Тривалість окремого експерименту не перевищувала 180 хв. Для кожного складу ГКС виконувалось по п'ять серій дослідів, результати яких при обробці даних усереднювалися.

Дегазація CO_2 з насиченої системи „ $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{CO}_2$ ” вела до росту рН і, відповідно, концентрації іонів HCO_3^- та CO_3^{2-} , що призводило до масової кристалізації CaCO_3 , яка фіксувалася давачами в режимі реального часу.

На рис. 2÷5, представлені результати досліджень розчинів з концентраціями $\text{NaHCO}_3 \approx 10$ Моль/м³, $\text{CaCl}_2 \approx 5$ Моль/м³, див. [6], усереднені для серії з п'яти експериментів.

3. Обговорення результатів

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

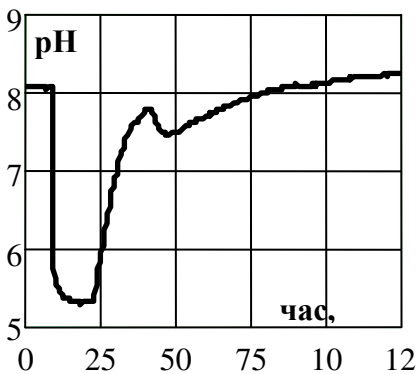


Рис. 2. Запис даних зміни рН при кристалізації CaCO_3 з модельного розчину на комплексі АКВА. Горизонтальна ділянка на кривій зліва – початковий стан розчину

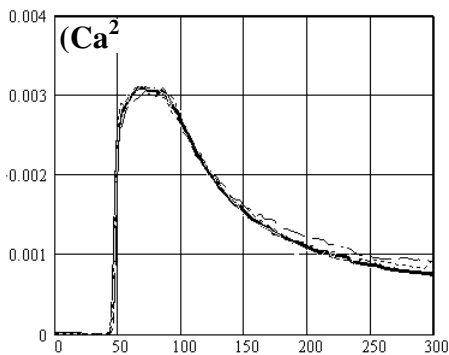


Рис. 3. Кінетичні криві активної концентрації іонів Ca^{2+} , моль/дм³. Дегазацію робили з виміру $i = 50$. Особливістю поведінки активності іонів Ca^{2+} є ріст для $i = 55 \div 70$, після чого починається кристалізація

Повторюваність експериментів в межах серії демонструє рис. 3, на якому показані дані активної концентрації Ca^{2+} для серії з п'яти дослідів. Бачимо задовільну збіжність даних, дисперсія яких в межах (5-10)% помітна лише на

кінцевій стадії кристалізації. Товста крива на рис. 3 – усереднення за серією з п'яти дослідів.

Розчин CaCl_2 дозувався у вимірну комірку починаючи з 50-го виміру, що видно на рис. 3. Впродовж 55-70 вимірів на кінетичній кривій кальцію є характерна ділянка (тривалістю 7 хв.), де активна концентрація іонів Ca^{2+} зростає. Цей ріст пояснюється розпадом комплексів CaHCO_3^+ , який ініціюється дегазацією CO_2 . При цьому сума концентрацій іонів кальцію та кальцій-іонних комплексів незмінна, оскільки для цих часів виділення твердого CaCO_3 ще відсутнє.

Порівняння даних дослідів та розрахунків концентрації Ca^{2+} в рамках квазірівноважного наближення за формулою (10) при відсутності кристалізації показано на рис. 4. Бачимо, що розрахована концентрація суттєво відрізняється від вимірних даних. Зокрема вимірjana концентрація Ca^{2+} демонструє ріст до виміру $i = 70$, а квазірівноважний розрахунок дає плавне падіння без початкового росту. Це вказує на те, що процес зміни концентрації іонів кальцію, зумовлений видаленням двооксиду вуглецю з ГКС, є *суттєво*

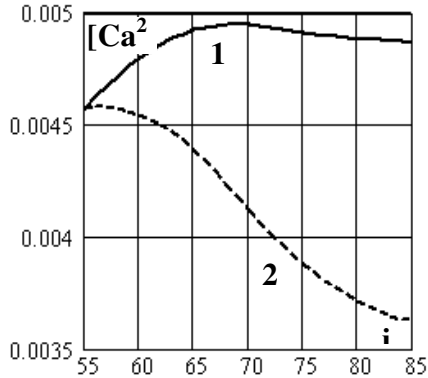


Рис. 4. Порівняння концентрацій кальцію, моль/дм³, дослідних, крива 1 та розрахункових даних, крива 2, за відсутності виділення CaCO_3 . На горизонтальній осі номер виміру i . Інтервал між вимірами $\Delta i = 27$ с

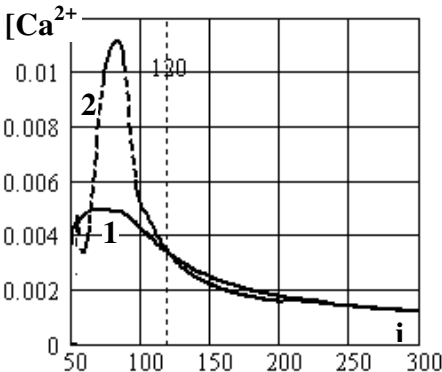


Рис. 5. Залежність мольної концентрації Ca^{2+} від номера виміру i . Крива 1 – дослідні дані, крива 2 – розрахунок за (12)

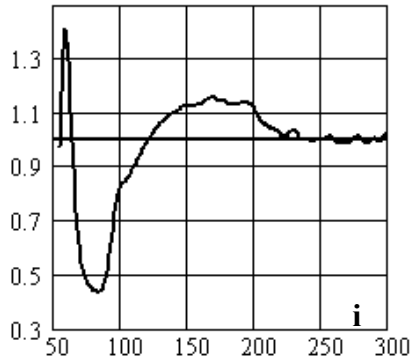


Рис. 6. Залежність відношення дослідної та розрахованої за (12) концентрацій іонів Ca^{2+} від номера виміру i

нерівноважним, а використання співвідношень (10) для розрахунків концентрації призводить до різниці між розрахунковими і дослідними концентраціями Ca^{2+} більшої від 25%.

Дослідні *при виділенні твердого CaCO_3* та розраховані дані порівнюються на рис. 5 та 6. З рис. 5 (крива 2) та 6 бачимо, що розрахунки за формулою (12) для часів 22÷54 хв. (виміри за номерами 50÷120) дуже відрізняються від вимірних величин і, більше того, *мають не фізичні значення* (поточна розрахункова концентрація більша від початкової концентрації кальцію $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³). Лише з виміру $i = 120$ (момент часу 54 хв.) розраховані величини наближаються до вимірних і практично збігаються на кінцевій фазі кристалізації для $i > 220$ (99 хв. від початку вимірів).

Зауважимо ще одну особливість. З рис. 4 та 5 бачимо, що поведінка концентрації Ca^{2+} на проміжку $i = 50 \div 85$ залежить і від способу розрахунку. Розрахунок кривої 2 на рис. 4 вівся за формулою (10), а на рис. 6 – за (12). Цей факт ще раз вказує на неадекватність квазірівноважного розрахунку в цьому діапазоні часу.

Щоб простежити за релаксацією реакцій, зв'язаних з CO_2 , представимо швидкість трансформації двооксиду вуглецю у вигляді, де явно виділено складові дегазації та внутрісистемних перетворень, які позначимо як R_2 :

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

Використовуючи дані $a_2 = 0.129\text{с}^{-1}$ та $X_{2e} = 2.55 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, отримані при підгонці розрахункових за (10) та дослідних даних концентрації Ca^{2+} , див. рис. 5, для швидкості реакцій R_2 отримано залежність, показану на рис. 7. З цього рисунка випливає, що рівновага у підсистемі CO_2 настає на

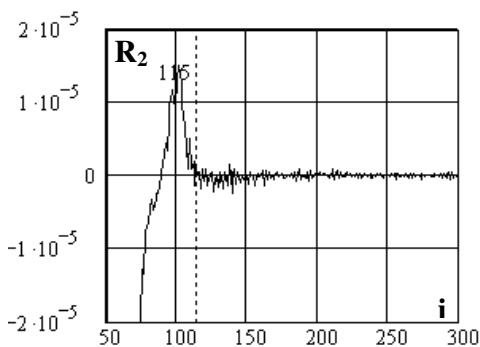


Рис. 7. Часова динаміка швидкості внутрісистемних реакцій перетворення CO_2 у ГКС, М/с. Бачимо, що ці реакції практично урівноважуються при $i=115$

до даних рис. 5 - 7.

115 вимірі, тобто через 29 хв. після початку дегазації та 7 хв. після початку масової кристалізації, *максимум якої досягається при $i = 100$.*

Рівновагу щодо перших двох реакцій (7) характеризує співвідношення

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

де Y_i – активності відповідних іонів, показане на рис. 8. З цього рисунка бачимо, що рівновага у підсистемі $\{X_1, X_2, X_3, X_7\}$ настає після 125 виміру, що близьке

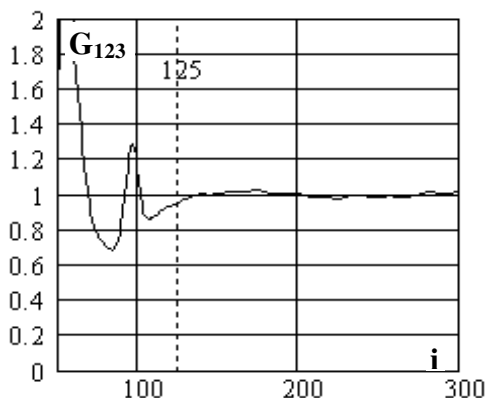


Рис. 8. Залежність фактора G_{123} спільної рівноваги щодо реакцій (7) від номеру виміру i

Для таких процесів нерівноважність не залежить від наявності кристалізації. Як бачимо з рис. 5 - 8, застосування для розрахунків параметрів ГКС виразів (11) у зоні нерівноважності може дати **нереальні значення для параметрів або відхилення розрахованих і вимірених величин більші ніж на 50%**.

Висновки

1. Для аналізу кінетики кристалізації CaCO_3 з модельної, попередньо насиченої CO_2 ГКС, застосоване **квзірівноважне наближення**. Суть наближення полягає у використанні рівноважних співвідношень (8) - (11) для розрахунку зміни у часі основних параметрів ГКС, зокрема концентрацій кальцієвих, бікарбонатних та карбонатних іонів та твердого CaCO_3 , що виділяється у процесі кристалізації.

2. У межах цього наближення отримано вирази для розрахунку параметрів ГКС, котрі однозначно виражаються через концентрації CO_2 та рН. Через це концентрація твердого CaCO_3 залежить від зміни концентрації CO_2 та рН. Оскільки переважно зміна рН невелика, то кількість твердого CaCO_3 визначається саме зміною концентрації CO_2 , яка може наступати внаслідок дегазації (градирні, бризкальні басейни), або зумовленою градієнтом температури, зміною розчинності CO_2 у теплообмінниках. У цих випадках кількість твердої фази CaCO_3 приблизно рівна кількості видаленого CO_2 або зміні його розчинності.

3. Розраховані величини порівнюються з дослідними даними, які отримані впродовж процесу кристалізації як результат квазінеперервних (з інтервалом 27с) та практично одномоментних вимірювань основних параметрів ГКС (концентрацій Ca^{2+} , CO_2 , HCO_3^- та CO_3^{2-}) на комплексі АКВА.

У проміжку часу ($i = 50 \div 100$), де відбувається інтенсивна дегазація CO_2 і реакції протікають за час менший ніж 11 хв. **квзірівноважне наближення не чинне**. У наших дослідях воно дає задовільні результати, починаючи зі 125 виміру для реакцій (7), а для процесу кристалізації CaCO_3 стає практично точним для $i > 200$.

Отже, **квзірівноважне наближення** (реакції (7) рівноважні) справедливе лише для процесів, які відбуваються з характерним часом $\tau > 11$ хв.

4. Порівняння розрахованих та вимірних величин однозначно вказує на суттєву нерівноважність процесів, що протікають у ГКС при дегазації CO_2 та супутній кристалізації CaCO_3 . **Позірна рівновага у ГКС наступає лише через 11 хв. після початку масової кристалізації.** З цього випливає неприпустимість використання рівноважних співвідношень (8)-(11) для розрахунку параметрів ГКС для процесів з часом релаксації меншим ніж 11 хв. Розрахунки за формулами (8)-(11) в зоні нерівноважності дають нереальні значення або похибку, що перевищує 50%.

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

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

1. Plummer L.X, Vigley T.M.L., and Parkhurst D.L. The Kinetics of Calcite Dissolution in CO_2 - Water Systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO_2 . American Journal of Science, vol. 278, 1978, p.179 – 216. 2. Кочмарский В.З., Поспелов Д.Н. Состояние проблемы противонакипной обработки воды в СССР. Киев, Знание, 1986, - 20 с. 3. В.З. Кочмарський, В.Р. Гаєвський, О.В. Кочмарський. Прогнозування складу води та відкладень солей твердості в циркуляційних системах охолодження // Мат. II н-т. конф. УДАВГ, ч. 3. 26.03 – 13.04.1996р. – Рівне, 1996. – С. 30- 31. 4. В.З. Кочмарський, В.Р. Гаєвський. Про правомірність використання рівноважних співвідношень між компонентами карбонатної водної системи в процесах сатурації та дегазації / Мат. III н-т. конф. УДАВГ, ч. 5. Фундам. науки. 24.03 – 16.04.1997 р. – Рівне, 1997. – С. 11-16. 5. В.З. Кочмарський. Про механізм кристалізації CaCO_3 з водних карбонатних систем // Вісник РДТУ. – Вип. 2, ч. 2. –Рівне 1999. – С. 37 – 46. 6. В.Р. Гаєвський. Кристалізація CaCO_3 з гідрокарбонатних розчинів // Вісник РДТУ. – Вип. 3(5), ч.1. – Рівне, 2000. – С. 233-242. 7. В.З. Кочмарський, В.Р. Гаєвський, О.В. Кочмарський. Динаміка накипінів в оборотних системах охолодження // Вісник НУВГП. – Вип. 1(41). – Рівне, 2008. – С. 282 – 291. 8. В.З. Кочмарський, В.Р. Гаєвський, О.В. Кочмарський, О.А. Альохін, О.І. Пастухов, І.П. Фесенко. Аналіз режиму стабілізації оборотної води системи охолодження Зуївської ТЕС //Вісник НУВГП. – Вип. 2(42). – Рівне, 2008. С. 306 – 314. 9. В.Р. Гаєвський, В.З. Кочмарський. Метрологічні дослідження і випробовування аналізатора водних систем АКВА // Мат. III н-т. конф. УДАВГ, ч. 5. Фунд. науки. 24.03-16.04.1997 р. – Рівне, 1997. – С. 7-10. 10. В.З. Кочмарський, В.Р. Гаєвський. Процедура динамічної корекції даних $p\text{CO}_2$ та pH давачів у водних системах // Вісник НУВГП, вип. 3(27). – Рівне, 2004. – С. 258-264.

Рецензент: д.т.н., професор Гіроль М.М. (НУВГП)