

1. Лазарян А. Г. Некоторые результаты экспериментальных исследований монослоев в испарителях с целью выявления их эффективности в уменьшении испарения.— В кн.: Изучение поверхностно-активных веществ — депрессоров испарения. Л.: ГГИ, 1967, с. 40—50.
2. Brooks J. H., Alexander A. E. Spreading and collapse phenomena in the fatty alcohol series.— J. Phys. Chern., 1962, 66, N 10, p. 1851—1853.
3. Уменьшение испарения с озер и водохранилищ.— Бюлл. Всемирн. метеор. орг., 1974, 23, № 2, с. 151—160.
4. Mansfield W. W. Influence of monolayers on the natural rate of evaporation of water.— Nature, 1955, 175, N 4449, p. 247—249.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
14 апреля 1982 г.

УДК 628.165

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ БИКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В КАРБОНАТ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А. М. Иванов, В. Я. Михайловский, Е. В. Шуран,
К. А. Червинский, Б. В. Галабицкий

В промышленности превращение бикарбоната кальция в карбонат часто протекает в присутствии органических веществ, растворенных в воде и образующих самостоятельные фазы. Такой вариант наблюдается при механической добыче нефти, очистке сточных вод многочисленных химических производств, в системах оборотного водоснабжения промышленных предприятий и др. [1—4]. Необходимо знать, какое влияние, не только качественное, но и количественное, оказывает то или иное органическое соединение на рассматриваемый сложный гетерофазный процесс превращения бикарбоната кальция в карбонат. В данной работе рассмотрены некоторые результаты исследований, проведенных в этом направлении, в частности, как влияют органические соединения в пределах растворимости и при условии образования самостоятельной фазы на кинетические уравнения превращения бикарбоната кальция в карбонат и перехода карбоната кальция из жидкой фазы в твердую; какова количественная характеристика таких процессов; как влияет органическая фаза на возникновение центров кристаллизации и какова роль органической фазы в перераспределении карбоната кальция в объеме и на поверхности оборудования.

Превращение бикарбоната кальция в карбонат хорошо следует брутто-стехиометрическому уравнению $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Поэтому за кинетикой такого процесса наиболее легко и просто следить по кинетике выделения реакционного CO_2 ($[\text{CO}_2]_{\text{реакц}}$). Оказалось, что во всех изученных вариантах независимо от природы и количества органических веществ (фазы) кинетическое уравнение, описывающее данный гетерофазный процесс, остается одним и тем же (рис. 1):

$$\frac{1}{[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]_0 - [\text{CO}_2]_{\text{реакц}}} - \frac{1}{[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]_0} = k_{\phi} \cdot t,$$

где $[\text{CO}_2]_{\text{реакц}} = [\text{CO}_2]_t - [\text{CO}_2]_0$; $[\text{CO}_2]_0$ — избыточное (сверхравновесное) количество углекислого газа в растворе бикарбоната кальция; $k_{\phi} = K_{\text{ж}} \times F (K_2/K_1 \cdot K_3 \cdot [\text{CO}_3^{2-}])$ [5, 6]; $K_1 = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$; $K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HCO}_3^-]$; $K_3 = [\text{H}_2\text{CO}_3]/C_{\text{CO}_2\text{ж}}$; F — поверхность массопередачи реакционного CO_2 из жидкой фазы в газовую; $K_{\text{ж}}$ — коэффициент массопередачи CO_2 из жидкой фазы в газовую.

Это свидетельствует о том, что присутствие органических веществ независимо от их природы и количества не меняет лимитирующую стадию данного гетерофазного процесса — массопередачу реакционного CO_2 из жидкой фазы в газовую [6]. Вместе с тем органические соеди-

нения существенно влияют на величину $k_{\text{эфф}}$ (рис. 2), которая чаще всего возрастает. По-видимому, это обусловлено увеличением $K_{\text{ж}}$ за счет роста коэффициента Генри в присутствии органических добавок (таблица). Выражение для коэффициента массопередачи $K_{\text{ж}}$ можно записать следующим образом [7]: $1/K_{\text{ж}} = 1/\beta_{\text{ж}} + 1/\beta_{\text{г}} \cdot m$, где $\beta_{\text{ж}}$ — коэффициент массоотдачи от потока жидкости к поверхности контакта фаз; $\beta_{\text{г}}$ — коэффициент массоотдачи от поверхности контакта фаз к потоку

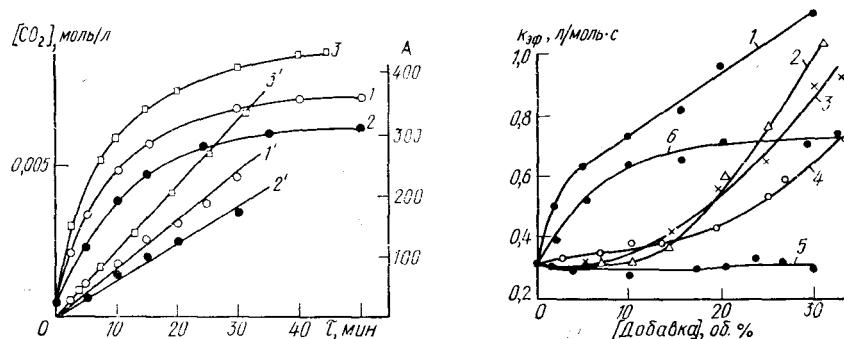


Рис. 1. Кинетические кривые выделения CO_2 в газовую фазу (1—3) и их анаморфозы (1'—3') в зависимости от природы добавки ($C=5$ об. %): 1, 1' — этиловый спирт; 2, 2' — пропиловый спирт; 3, 3' — *n*-ксилол. $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]_0=0,0094$ моль/л; $T=65^\circ$.

Рис. 2. Влияние природы и концентрации органической добавки на величину эффективной константы скорости процесса превращения бикарбоната кальция в карбонат: 1 — этиловый спирт; 2 — *n*-ксилол; 3 — метилцеллозоль; 4 — этиленгликоль; 5 — глицерин; 6 — этилацетат. $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]_0=0,0085—0,0090$ моль/л; $T=65^\circ$.

газа; m — коэффициент фазового распределения: $m=E/p$, где E — коэффициент Генри, p — общее давление системы. Хорошо видно, что уменьшение растворимости CO_2 в присутствии органической фазы (увеличение E) должно приводить к более высоким значениям $K_{\text{ж}}$, а следовательно, и $k_{\text{эфф}}$.

С другой стороны, органические соединения оказывают существенное влияние на вязкость жидкой фазы и в целом на параметры гидродинамического режима процесса, то есть на величины $\beta_{\text{ж}}$, $\beta_{\text{г}}$ и F . По-видимому, непосредственным следствием этого является менее выраженный и несколько замедленный рост величины $k_{\text{эфф}}$ при переходе от первичных спиртов ко вторичным и далее к глицерину. Результирующий эффект (именно он наблюдается на практике) в каждом конкретном случае является сложной функцией ряда физических параметров жидкой и газовой фаз, существенным образом меняющихся в зависимости от природы добавки органического соединения. Например, в присутствии этилацетата существенно (\approx в 10 раз) возрастает растворимость CaCO_3 , а следовательно, и величина $[\text{CO}_3^{2-}]$, входящая в выражение для $k_{\text{эфф}}$. Возможно, с этим связано менее сильное увеличение $k_{\text{эфф}}$ в присутствии этилацетата в сравнении с этиловым спиртом.

Органическая фаза сама по себе также влияет на величину $k_{\text{эфф}}$. При этом чем выше летучесть такой фазы, тем сильнее выражено рассматриваемое влияние. В частности, в ряду бензол, *n*-ксилол, октанол степень увеличения $k_{\text{эфф}}$ при прочих равных условиях падает ($k_{\text{эфф}}$ составляет соответственно 1,14; 0,98; 0,60 л/моль·с).

Как и в отсутствие органических соединений, образующийся CaCO_3 переходит в твердую фазу с заметным запаздыванием относительно превращения бикарбоната кальция в карбонат. Это связано с высокой растворимостью CaCO_3 , и требуется определенное время для его образования. При отсутствии готовых центров кристаллизации необходимо время на их формирование, что обуславливает образование в различной степени пересыщенных растворов. В дальнейшем, когда центры кристаллизации сформировались, стадия перехода карбоната кальция в твердую фазу в кинетическом отношении имитирует законо-

Влияние природы и концентрации органических добавок на изменение величины коэффициента Генри

Добавка	Концентрация, об. %	$\frac{E_{\text{орг}}}{E_{\text{вод}}}$	Добавка	Концентрация, об. %	$\frac{E_{\text{орг}}}{E_{\text{вод}}}$
Этиловый спирт	0,5	1,34	Этилацетат	1	4,23
	1	1,25		2,5	7,63
	10	1,07		5	10,53
	20	0,88		1	1,60
Изопропиловый спирт	1	1,42	Скипидар	1	1,42
Дециловый спирт	0,5	1,60	Глицерин	1	1,60
	1	1,60			

мерности процесса превращения бикарбоната кальция в карбонат с той лишь разницей, что в количественном отношении величина $k_{\text{аф}}(x)$ может быть больше, меньше или равна $k_{\text{аф}}$. Это эквивалентно тому, что степень начального пересыщения раствора CaCO_3 может по ходу дальнейшего протекания процесса уменьшаться, увеличиваться или сохраняться неизменной. Однако четких закономерностей в зависимости от природы и количества органических соединений и фаз пока установить не удалось.

Рассматривая распределение кристаллизации в объеме и на поверхности оборудования, приходим к выводу, что в присутствии органических веществ происходит накопление твердой фазы в объеме. Следовательно, органические соединения препятствуют образованию поверхностных центров кристаллизации.

1. Гоник А. А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения.— М. : Недра, 1976.— 191 с.
2. Чудновская И. И., Штерн З. Ю. Влияние водохимических режимов на теплофизические свойства внутренних образований.— Теплоэнергетика, 1977, № 6, с. 52—55.
3. Белоконова А. Ф., Новиков И. И., Афанасьев Н. Л. Влияние органических загрязнений исходной воды на состав и структуру отложений.— Теплоэнергетика, 1978, № 7, с. 23.
4. Бурдынь Т. А., Закс Ю. Б. Химия нефти, газа и пластовых вод.— М. : Недра, 1975.— 214 с.
5. Кинетика превращения бикарбонатов натрия, калия и кальция в разбавленных водных растворах / А. М. Иванов, В. Я. Михайловский, Б. В. Галабицкий, К. А. Червинский.— Журн. общ. химии, 1979, 49, № 3, с. 481—485.
6. Влияние гидродинамических факторов на устойчивость водных растворов бикарбоната кальция / А. М. Иванов, В. Я. Михайловский, Б. В. Галабицкий, К. А. Червинский.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 7, с. 721—724.
7. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии.— М. : Химия, 1971.— 797 с.

Черновицкий
государственный университет

Поступила
12 февраля 1982 г.