

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ: $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АРАГОНИТОВОЙ ФАЗЫ КАЛЬЦИТА

Сыдыков Ж.Д. Маймеков З.К., Самбаева Д.А.

Институт горного дела и горных технологий им. академика У. Асаналиева, КГТУ. им. И. Раззакова г. Бишкек, Кыргызстан

*В статье изложены результаты моделирования карбонатной системы в газо-жидкостной среде с целью выявления образования арагонитовой фазы кальцита.*

*The article describes the results of modeling of the carbonate system in the gas-liquid -system to identify education aragonite calcite phase.*

На основе анализа и экологической оценки эмиссии диоксида углерода из антропогенных и естественных источников, в том числе минерального сырья и прочих неметаллических продуктов на их основе, установлено, что арагонитовая фаза кальцита образуется за счет саморазрушения игольчатых кристаллов в естественных условиях и могут служить, как химическое средство обеспечения диоксида углерода в газовой фазе, и как источник  $\text{CO}_2$ , оказывающий воздействие на окружающую среду. При этом выявлено условие образования арагонита в газо-жидкостном растворе:  $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-MgCl}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-MgSO}_4$  и впервые определены равновесные составы и концентрации компонентов системы, и показано, что распределение углерода и перенос его в виде  $\text{CO}_2$  в газовой фазе лимитируется сопротивлением массообмена в жидкости ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [1-3].

С учетом изложенных выше положений в настоящей работе осуществлено физико-химическое моделирование системы:  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  и выявлено образование арагонитовой фазы кальцита в широких пределах изменения температур и давления газо-жидкостных потоков. При этом формирование физико-химической модели осуществлено путем поиска потенциально возможных в равновесии фаз, зависимых компонентов и состав системы по независимым компонентам при минимизации изобарно-изотермического потенциала (И.К. Карпов, К.В. Чудненко, Бычинский В.А. и др. 1997-2003) [4-5]. Расчет включил использование несколько баз исходных данных, вычисление термодинамических характеристик в широкой области температур (давление 1 бар), проверке и сопоставления данных из различных источников, а также обработки, корректировке и визуализации

термодинамических данных компонентов водного раствора электролита, газов, жидких и конденсированных фаз. В расчетах были использованы: уравнения зависимости изменения объема конденсированных фаз от температуры и давления (Helgeson et al., 1978), (Berman, 1988), (Holland and Powell, 1990); уравнения состояния Ли-Кеслера. Коэффициенты активности компонентов водного раствора электролита вычислены по уравнению Дебая-Хюккеля в модификации Хельгесона (Helgeson et al., 1981) [4-8].

С целью осуществления термодинамических расчетов были составлены возможные молекулярные и ионные уравнения химических реакций, найдено молярное соотношение компонентов

(Ca:Mg:C:H:O) в растворе и определена базовая матрица изучаемой системы; осуществлен подбор значений температур и давления; проведена большая аналитическая работа по подготовке исходных данных термодинамических функций. Результаты исследований позволили рассчитать термодинамические параметры системы (G, H, S, U, Cp), определить равновесный состав, pH, Eh, ионную силу (I) раствора и установить спектр концентрационного распределения отдельных компонентов в фазах (ж, г, тв) в пределах температуры от 15 до 100°C и давления P=1 бар. Ниже приведены результаты исследований, полученные при температуре 15 °C и давлении 1 бар (табл.1-6).

Таблица 1

Рабочие параметры					
температура, К	288	G, кДж	-2.78	Eh, В	-0.24
давление 10 <sup>-3</sup> , Па	1	H, кДж	-2.99	pe	-4.20
объем, м <sup>3</sup>	0.03104	S, кДж/К	4.20	pH	6.81
масса, кг	0.246	U, кДж	-2.99	Ионная сила	0.80
плотность 10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	0.00794	Ср, кДж	2.63	TDS, мг/кг раствора	81294.12

Таблица 2

Параметры фазы					
название фазы	объем 10 <sup>6</sup> , м <sup>3</sup>	количество молей	масса 10 <sup>3</sup> , кг	плотность 10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	вес, %
Водный раствор	7245.73	1.01e+00	18.88	2.61e-03	7.66
Газ	23727.21	9.90e-01	43.59	1.84e-03	17.69
Доломит	64.02	9.95e-01	183.46	2.87e+00	74.45
Арагонит	0.17	5.03e-03	0.50	2.93e+00	0.20

Таблица 3

Независимые компоненты							
комп.	химические компоненты	дисперсия баланса массы	моляльность	мг/кг раствора	двойной раствор	химический потенциал	log моляльность
C	3.00	6.52e-10	8.57e-01	1.03e+04	9.91	5675	-0.07
Ca	1.00	3.48e-10	4.87e-03	1.95e+02	-220.14	-126054	-2.31
Mg	1.00	-6.49e-10	2.96e-01	7.18e+03	-174.90	-100150	-0.53
H	2.00	1.03e-09	4.62e+00	4.66e+03	-5.97	-3417	0.67
O	9.00	1.15e-08	4.33e+00	6.92e+04	-86.82	-49714	0.64

Таблица 4

Зависимые компоненты								
комп.	gT кДж/моль	моляльность	количество молей	мг/кг раст. или вес.%	log моль	коэф. актив.	log коэф. актив	ln актив.
Водный раствор.								
CO <sub>2</sub> *	-392.26	3.68e-02	6.36e-04	1.62e+03	-1.44	1.17	0.07	-7.22
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	-553.95	1.81e-05	3.13e-07	1.09e+00	-4.74	1.24	0.09	-14.78
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	-1165.12	3.41e-04	5.89e-06	3.44e+01	-3.47	0.65	-0.19	-12.49
Ca <sup>+2</sup>	-573.72	8.46e-04	1.46e-05	3.39e+01	-3.07	0.23	-0.64	-12.63
CaCO <sub>3</sub> *	-1127.67	6.83e-06	1.18e-07	6.83e-01	-5.17	1.15	0.06	-15.83
CaOH <sup>+</sup>	-772.86	7.75e-11	1.34e-12	4.42e-06	-10.11	0.72	-0.14	-27.67
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-591.40	6.99e-02	1.21e-03	4.26e+03	-1.16	1.39	0.14	-6.40
MgCO <sub>3</sub> *	-1019.29	2.58e-04	4.47e-06	2.18e+01	-3.59	1.15	0.06	-12.19
Mg <sup>+2</sup>	-465.34	5.13e-02	8.87e-04	1.25e+03	-1.29	0.29	-0.54	-8.29
MgCO <sub>3</sub> *	-1019.29	2.58e-04	4.47e-06	2.18e+01	-3.59	1.15	0.06	-12.19
MgOH <sup>+</sup>	-664.48	7.60e-08	1.32e-09	3.14e-03	-7.12	0.99	-0.01	-20.48
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	-1756.52	4.79e-04	8.28e-06	7.76e+01	-3.32	1.19	0.07	-11.54
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-628.85	2.66e-02	4.60e-04	1.65e+03	-1.58	1.19	0.07	-7.53
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1648.14	1.59e-02	2.75e-04	2.32e+03	-1.80	1.19	0.07	-8.04

HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-383.40	5.76e-07	9.97e-09	2.59e-02	-6.24	1.42	0.15	-18.08
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	-1056.74	2.01e-02	3.47e-04	1.71e+03	-1.70	0.81	-0.09	-8.19
OH <sup>-</sup>	-199.14	1.34e-08	2.31e-10	2.27e-04	-7.87	1.91	0.28	-21.56
H <sup>+</sup>	-37.45	3.03e-07	5.24e-09	3.05e-04	-6.52	0.51	-0.29	-19.76
H <sub>2</sub> O	-236.59	5.55e+01	9.60e-01	1.00e+00	1.74	1.00	0.00	-0.05

Таблица 5

Зависимые компоненты

компонент	gT кДж/моль	кол. молей	мг/кг раст. или вес.%	log моль	коэф. актив.	log коэф. актив	Lp актив.
газ CO <sub>2</sub>	-392.26	9.90e-01	100.00	0.00	1.00	0.00	0.00
ДОЛОМИТ CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-2146.96	9.95e-01	99.73	0.00	1.00	0.00	0.00
арагонит CaCO <sub>3</sub>	-1127.67	5.03e-03	0.27	-2.30	1.00	0.00	0.00

Таблица 6

Параметры газа

компонент	фугитивность	log фуг.	парц. давл.	log пар. давл.	log коэф. фугит.	коэф. фугит.
CO <sub>2</sub>	1.00e+00	-4.11e-07	1.00e+00	-4.11e-07	0.00e+00	1.00
O <sub>2</sub>	1.00e-70	-7.58e+01	1.00e-70	-7.58e+01	-3.26e-04	1.00

На основании анализа элементарных актов взаимодействия компонентов составлена химическая структурная матрица многокомпонентной гетерогенной системы типа: Ca (1), Mg(1), C (3) H (2), O(9). Рассчитаны равновесные составы водного раствора и найдены концентрации заряженных частиц (катионы и анионы) и молекул, образующихся в растворе за счет окислительно-восстановительного процесса исходных компонентов (табл.4-6). Отмечено, что компоненты распределяются в газовых и жидких средах в зависимости от их растворимости и изменения равновесной и рабочей концентрации в отдельных фазах. В твердой фазе обнаружен доломит и арагонит. Установлено значение pH раствора при: 288 К, pH =6,81. Отсюда следует, что арагонитовая фаза кальцита 5,03e-03 моль, т.е. в растворе незначительная.

Литература:

1. Маймекон З.К. Влияние минерализации воды на процессы образования и выделения кристаллов арагонита и кальцита в системе Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-воздух. Маймекон З.К., Толоконникова Л.И., Жолдубеков Б.С., Осмонбетов К.О., Сыдыков Ж.Д., Алдашева Ч.Б.// Сборник научных трудов ИХХТ НАН КР.- Бишкек, 1998.- С. 150-155
2. Маймекон З.К. Равновесные составы и свойства системы CaCO<sub>3</sub>-HCl, CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных температурах / Маймекон З.К., Самбаева Д.А., Сыдыков Ж.Д.// Известия вузов. - Бишкек, 2008-№3-4. -С.208-213
3. Сыдыков Ж.Д. Образование арагонита и кальцита в системе Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-воздух и различной минерализации раствора / Сыдыков Ж.Д., Самбаева Д.А., Толоконникова Л.И., Маймекон З.К.//Наука и новые технологии. - Бишкек, 2008-№3-4 - С.236-240
4. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., and Bychinskii V.A. (2002) The convex programming minimization of five thermodynamic potential other than Gibbs energy in geo-chemical modeling. Amer. J. Sci., 302, 281-311.
5. Karpov I.K., Chudnenko K.V., and Kulik D.A. (1997) Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibrium, and numerical algorithms. Amer. J. Sci., 297, 767-806.
6. Helgeson H.C. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals/ Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.// Amer. J. Sci. 1978. 278A, 1-229.
7. Holland T.J.B. An enlarged and updated internally consistent thermo-dynamic data set with uncertainties and correlations: the system K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> / Holland T.J.B. Powell R.// J. Metamorphic Geology 1990. 8.- P.89-124.
8. Reid R.C. The properties of gases and liquids/ Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.// 3d edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977. 592 p.