

Список літератури

1. Бессонова В. П. Методи фітоіндикації в оцінці екологічного стану довкілля: Навч. посіб. /В. П. Бессонова. – Запоріжжя: ЗНУ, 2001. – 196 с.
2. Бессонова В. П. Фітоіндикація та фітомоніторинг. Навчальний посібник. Дніпровський державний аграрно-економічний університет. Дніпро: Герда 2024. - 206с.
3. Гриб Й. В. Екологічна оцінка стану навколишнього середовища методами фітоіндикації /Й. В. Гриб, І. А. Чемерис // Вісник Націон. ун-ту водного госпва та природокористування. – Вип. 1 (29). – Рівне: НУВГП, 2005. – С. 3–11.
4. Лисиця А. В. Біоіндикація і біотестування забруднених територій. Методичні рекомендації. Рівне: Дока-центр. 2018. - 94 с.
5. Паршиков Т. В., Войцехівська О. В., Капустян А. В., Косик О. І. Фізіологія рослин. Практикум. Луцьк: Терен, 2010. - 420 с.

**ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЗАЦІЇ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ ПІД
ВПЛИВОМ МАГНІТНОГО ПОЛЯ**
**Гаєвський Валерій Ростиславович¹, Нечипорук Богдан Дмитрович², Гаєвська Софія
Григорівна³**

¹Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, Україна
v.r.haievskyi@nuwm.edu.ua;

²Рівненський державний гуманітарний університет, м. Рівне, Україна
bodya-54@ukr.net;

³Рівненський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр Міністерства внутрішніх справ
України, м. Рівне, Україна
gsg1979@ukr.net

Дія магнітного поля на кристалізацію карбонату кальцію є важливою науковою задачею як з точки зору фундаментальних досліджень хімічної конденсації так і з точки зору технологічних процесів, наприклад таких як теплообмін та осадження [1, 2].

Кристалізацію ініціювали змішуванням розчинів: 50 мл водного розчину CaCl_2 концентрацією 20,0 ммоль/дм³ додавали до 50 мл розчину Na_2CO_3 з концентрацією 20,0 ммоль/дм³. Змішування робили паралельно у двох однакових хімічних стаканчиках номінальним об'ємом 100 мл, один з яких поміщали у магнітне поле. Перед змішуванням, вимірювали рН розчину Na_2CO_3 аналізатором іонів AI-123 з похибкою 0,01 од. Магнітне поле створювали двома плоскими самарій-кобальтовими магнітами. Досліди виконувались при температурах 18-20°C.

У роботі, для розчину $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ важливо встановити компонентний склад і кількісні співвідношення між компонентами карбонатної підсистеми (CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2), що відбуваються у даній системі: реакції дисоціації вугільної кислоти по першій і другій ступенях (1), (2) відповідно



реакції дисоціації води (3)



та реакцій утворення комплексів NaCO_3^0 та NaHCO_3^0 (4), (5) відповідно



На основі реакцій (1)-(5), запишемо термодинамічні константи дисоціації вугільної кислоти по першій (6) і другій (7) ступенях та термодинамічну константу дисоціації води K_w :

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}}, \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}}, \quad (7)$$

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}. \quad (8)$$

Концентраційні константи стійкості комплексів $NaCO_3^-$ та $NaHCO_3^0$ визначаються за співвідношеннями:

$$K_3 = \frac{C_{NaCO_3^-}}{C_{Na^+} \cdot C_{CO_3^{2-}}}, \quad K_4 = \frac{C_{NaHCO_3^0}}{C_{Na^+} \cdot C_{HCO_3^-}}. \quad (9)$$

Запишемо рівняння балансу мас для (10) та рівняння електронейтральності (11)

$$(C_{Na^+})_0 + (C_{CO_3^{2-}})_0 = C_{Na^+} + C_{CO_3^{2-}} + C_{HCO_3^-} + C_{CO_2} + C_{NaCO_3^-} + C_{NaHCO_3^0}, \quad (10)$$

$$C_{Na^+} + C_{H^+} = 2C_{CO_3^{2-}} + C_{HCO_3^-} + C_{NaCO_3^-} + C_{OH^-}, \quad (11)$$

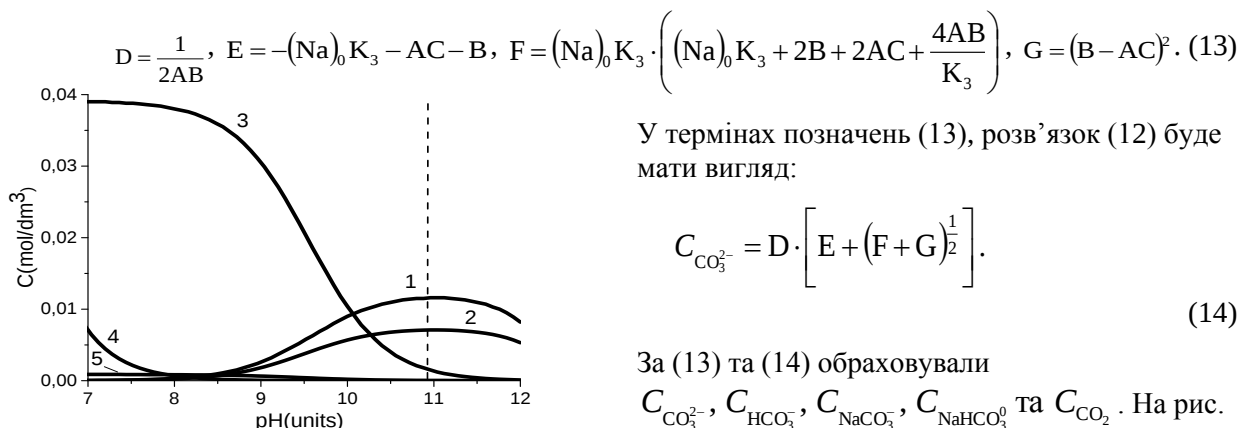
Значення констант становлять: $K_1 = 1.72 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 4.40 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 1.00 \cdot 10^{-14}$. Із (7)-(11) отримуємо залежність CO_3^{2-} від H^+ у вигляді:

$$(Na^+)_0 \cdot \frac{1 - K_3 \cdot C_{CO_3^{2-}}}{1 + A(H^+) \cdot C_{CO_3^{2-}}} = B(H^+) - C(H^+), \quad (12)$$

$$\text{де } A(H^+) = \frac{K_4 \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_4 \cdot \gamma_{HCO_3^-}} \cdot H^+ + K_3, \quad B(H^+) = \frac{\gamma_{CO_3^{2-}}}{K_2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}} \cdot H^+ + 2, \quad C(H^+) = \frac{K_w}{\gamma_{HCO_3^-} \cdot H^+} - \frac{H^+}{\gamma_{H^+}}$$

Коефіцієнти активностей γ визначали за другим наближенням Дебая-Хюккеля.

Для запису розв'язку (12) введемо додаткові позначення:



У термінах позначень (13), розв'язок (12) буде мати вигляд:

$$C_{CO_3^{2-}} = D \cdot \left[E + (F + G)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (14)$$

За (13) та (14) обраховували

$C_{CO_3^{2-}}$, $C_{HCO_3^-}$, $C_{NaCO_3^-}$, $C_{NaHCO_3^0}$ та C_{CO_2} . На рис.

1 показано молярні концентрації компонент розчину $Na_2CO_3 + H_2O$. Із рис. 1 видно, що при рН дозованого розчину Na_2CO_3 , рівному 10,9

Рис. 1. Концентрації компонент водного розчину 0,02 моль/дм³ Na_2CO_3 в залежності від рН розчину.
 1 - CO_3^{2-} , 2 - $NaCO_3^-$, 3 - HCO_3^- , 4 - CO_2 , 5 - $NaHCO_3^0$.

основними компонентами є CO_3^{2-} і HCO_3^- , причому $\text{Cso}_3^{2-} \gg \text{Cnco}_3^-$.

Рентгенівські дослідження здійснено на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням CuK_α випромінювання за кімнатної температури. Сканування дифрактограм виконано за схемою Бреґґа-Брентано (θ - 2θ). Анодна напруга і сила струму становили 41 кВ і 21 мА відповідно. Крок сканування дифрактограми $0,05^\circ$, час експозиції 5 с.

На Рис.2. показано рентгенівські дифрактограми двох зразків, які кристалізувались без впливу магнітного поля (рис. 2а) і з впливом магнітного поля (рис. 2б). З дифрактограм видно, що вони досить подібні. Використовуючи відомі міжплощинні відстані і формулу Вульфа-Бреґґа:

$$2d \cdot \sin \theta = k \cdot \lambda, \quad (15)$$

де d – міжплощинна відстань; θ – кут дифракції; k – порядок дифракційного максимуму; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, були розраховані кутові положення рефлексів 2θ для різних модифікацій карбонату кальцію.

З рис.2 видно, що на дифрактограмах присутні лише рефлекси характерні для кальциту і ватериту. Розраховані і експериментальні значення кутових положень рефлексів добре співпадають між собою.

Для індексації рефлексів дифрактограм було використано формулу Вульфа-Бреґґа та квадратичну форму для гексагональної сингонії:

$$\frac{1}{d^2} = 4 \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2) \cdot \left(3a^2 + \frac{l^2}{c^2}\right) \quad (16)$$

де a і c – параметри елементарної комірки; $(h \ k \ l)$ – індекси Міллера рефлексу. Наші рентгеноструктурні дослідження добре корелюють з результатами інших робіт в яких автори досліджували синтетичні модифікації карбонату кальцію.

Отримані результати обробки експериментальних дифрактограм використовувалися для розрахунку розмірів нанокристалів з використанням формули Дебая-Шеррера [3, 4]:

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (17)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – півширина рефлексу; θ – кут дифракції. Фізичне значення півширини обчислено за формулою

$$\beta = (\beta_1^2 - \beta_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

де β_1 – експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу; β_2 – інструментальне значення півширини рентгенівського рефлексу. Інструментальне значення півширини рентгенівських рефлексів визначалося на основі аналізу рентгенівських дифрактограм еталонних порошків кремнію і Al_2O_3 , які були отримані за таких самих умов.

За допомогою формули Дебая-Шеррера визначали розміри для всіх рефлексів двох модифікацій карбонату кальцію і знаходили середнє арифметичне значення отриманих результатів для кожної модифікації. В результаті були

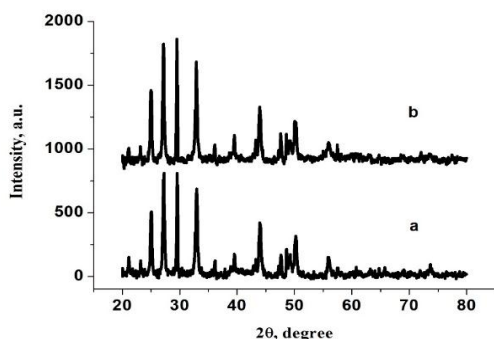


Рис.2. Рентгенівська дифрактограма досліджуваних зразків: а – синтез без впливу магнітного поля; б – синтез з впливом магнітного поля.

отримані наступні розміри наночастинок: зразок при відсутності магнітного поля кальцит – 100 нм, ватерит – 24 нм; зразок, який синтезований в магнітному полі ватерит – 31 нм. Для зразка синтезованого в магнітному полі півширини рефлексів кальциту співмірні з інструментальним значенням півширини. В цьому випадку використовувати формулу Дебая-Шеррера некоректно. Це означає, що розміри кристалітів порядку 1 мкм і їх розміри необхідно визначати іншими методиками.

Дослідження показали, що при значному перевищенні у розчині іонів CO_3^{2-} над HCO_3^- (у даній роботі в 6,6 разів) при температурах 18-20°C з найбільшою ймовірністю утворюються кальцит і ватерит, малоімовірно буде утворюватись арагоніт. При дії магнітного поля розміри кристалітів карбонату кальцію (кальцит і ватерит) значно збільшуються.

Список літератури

1. В.Р. Гаєвський, В.З. Кочмарський. Підвищення ефективності оборотних систем охолодження мінімізацією кальцій-карбонатних відкладень. *Монографія*. НУВГП. Рівне, 2018. 154с. ISBN 978-966-327-383-9
<http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/15612>
2. В.Р. Гаєвський, В.Л. Филипчук, О.Ю. Дейнека. Вплив забруднень теплообмінних поверхонь конденсаторів парових турбін на величину викидів діоксиду азоту. *Український журнал будівництва та архітектури*. Науково – практичний журнал. Дніпро. 2022. №5 (011). С. 27 - 35. DOI:10.30838/J.BPSACEA.2312.251022.27.888
3. V.R. Gaev's'kyi, B.D. Nechyporuk, N.Yu. Novoselets'kyi, B.P. Rudyk, Ukr. J. Phys. Vol. 58, № 4, P. 385 – 388. (2013).
<https://doi.org/10.15407/ujpe58.04.0385>
4. Н.Б. Данілевська, М.В. Мороз, М. Ю. Новоселецький, Б.Д. Нечипорук, Б. П. Рудик. Вплив технологічних режимів на фізичні властивості нанокристалів оксиду цинку, отриманих електролітичним методом Журнал фізичних досліджень т. 20, № 3, 2016, С. 3601-1 - 3601-5. <https://doi.org/10.30970/jps.20.3601>