

В.Р. Гаєвський¹, Б.Д. Нечипорук², С.Г. Гаєвська³

Вплив постійного магнітного поля на кристалізацію карбонату кальцію з карбонатних водних розчинів

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

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

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

Досліджено вплив постійного магнітного поля на кристалізацію карбонату кальцію з карбонатних водних розчинів. На основі рівнянь для констант дисоціації вугільної кислоти по першій і другій ступенях, констант стійкості комплексів NaCO_3^- і NaHCO_3^0 , рівнянь балансу мас і електронейтральності, визначено значення компонент системи а також співвідношення між компонентами карбонатної підсистеми і встановлено, що основними компонентами в умовах експерименту є CO_3^{2-} , NaCO_3^- та HCO_3^- а основними компонентами карбонатної підсистеми є CO_3^{2-} (86,7%) та HCO_3^- (13,19%). Дослідження показали, що при значному перевищенні у розчині іонів CO_3^{2-} над HCO_3^- при температурах 18 - 20°C з найбільшою ймовірністю утворюються кальцит і ватерит. При кристалізації карбонату кальцію з карбонатного водного розчину в магнітному полі 125 - 250 мТл розміри кристалітів суттєво збільшуються в порівнянні з відсутністю магнітного поля.

Ключові слова: магнітна обробка, кристалізація карбонату кальцію, карбонатна водна система, розчини електролітів, теорія Дебая-Хюккеля, метод ітерацій, рентгено-структурний аналіз, метод Дебая-Шеррера.

Подано до редакції 07.06.2023; прийнято до друку 30.10.2023.

Вступ

Ефект впливу магнітного поля на кристалізацію карбонату кальцію відомий давно [1] і є важливим як з точки зору фундаментальних досліджень кристалізації неорганічних малорозчинних солей [2-4] так і з точки зору прикладних проблем технологічних процесів, наприклад, таких як теплообмін [5] і хімічної конденсації з наперед заданими властивостями твердої фази [6]. Але на даний час існує багато експериментів, результати яких знаходяться у протиріччі [7], що підтверджує його складність і багатофакторність. Така багатофакторність полягає в поліморфності твердої фази (кальцит, арагоніт, ватерит [8]) і в багатокомпонентності кальцій-карбонатної водної системи [2, 9], до того ж така система (кальцій-

карбонатна) є відкритою по відношенню до атмосферного CO_2 [10], що суттєво впливає на її стан, який, при відсутності герметичності, є принципово нестабільним.

Таким чином, пошук експериментів, що однозначно і відтворювано показували б ефект впливу магнітного поля на кристалізацію карбонату кальцію є важливою науковою задачею.

I. Експеримент

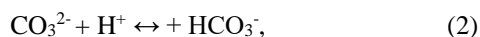
Кристалізацію ініціювали змішуванням розчинів. 50 мл водного розчину CaCl_2 концентрацією 20,0 ммоль/дм³ додавали до 50 мл розчину Na_2CO_3 з концентрацією 20,0 ммоль/дм³. Змішування робили паралельно у двох однакових хімічних стаканчиках ємністю по 100 мл. Після змішування один хімічний

стаканчик поміщався в магнітне поле. Протягом експерименту розчини неперервно перемішувались вручну скляними паличками на протязі однієї хвилини. Усі розчини готували з хімічно чистих реактивів і дистильованої води. Для тестування приготованих розчинів перед змішуванням вимірювали концентрації Na^+ і Cl^- полум'яним аналізатором рідин ПАЖ-2 з відносною похибкою вимірювання 1%. Також, перед змішуванням, вимірювався рН розчину Na_2CO_3 аналізатором іонів $\text{Al} - 123$ з похибкою 0,01 од. Магнітне поле створювалося двома плоскими самарій-кобальтовими магнітами (рис. 1а). Досліди виконувались при температурах 18-20°C. Розподіл магнітного поля у хімічному стаканчику попередньо (без розчину) вимірювався магнітометром МТ-1 і представлений на рис. 1б.

II. Обговорення результатів

2.1. Визначення компонентного складу карбонатної підсистеми

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). Такі співвідношення базуються на хімічних реакціях, що відбуваються у даній системі: реакції дисоціації вугільної кислоти по першому і другому ступенях (1), (2) відповідно



реакції дисоціації води (3)



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



На основі реакцій (1)-(5), запишемо термодинамічні константи дисоціації вугільної кислоти по першому (6) і другому (7) ступенях:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2}}, \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}, \quad (7)$$

та термодинамічну константу дисоціації води K_w (8)

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

Концентраційні константи стійкості комплексів NaCO_3^- та NaHCO_3^0 (9), (10) відповідно будуть мати вирази:

$$K_3 = \frac{c_{\text{NaCO}_3^-}}{c_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (9)$$

$$K_4 = \frac{c_{\text{NaHCO}_3^0}}{c_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}} \quad (10)$$

Також, необхідно враховувати рівняння балансу мас (11) та рівняння електронейтральності (12)

$$(c_{\text{Na}^+})_0 + (c_{\text{CO}_3^{2-}})_0 = c_{\text{Na}^+} + c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{CO}_2} + c_{\text{NaCO}_3^-} + c_{\text{NaHCO}_3^0}, \quad (11)$$

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} = 2c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{NaCO}_3^-} + c_{\text{OH}^-}, \quad (12)$$

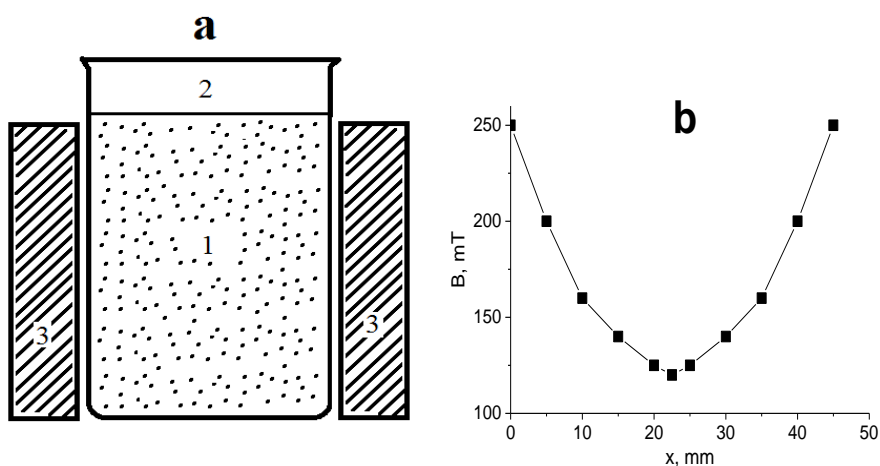


Рис. 1. Схема установки для омагнічення суспензії CaCO_3 (а): 1 – суспензія CaCO_3 ; 2 – хімічний стакан; 3 – постійні магніти. Розподіл магнітного поля в стакані (б).

Значення констант становлять: $K_1 = 1.72 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 4.40 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 1.00 \cdot 10^{-14}$. Из (7)-(12) отримуємо залежність CO_3^{2-} від H^+ у вигляді:

$$(Na^+)_0 \cdot \frac{1 - K_3 \cdot C_{CO_3^{2-}}}{1 + A(H^+) \cdot C_{CO_3^{2-}}} = B(H^+) - C(H^+), \quad (13)$$

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

Коефіцієнти активностей γ визначали за другим наближенням Дебая-Хюккеля [11]:

$$\log(\gamma) = -\frac{0.512 \cdot Z^2 \sqrt{I}}{1 + 0.328 \cdot a \cdot I}, \quad (14)$$

де Z – іонний заряд; b – відстань найменшого зближення іонів; I – іонна сила розчину, що визначається як

$$I = 0.5 \cdot \sum_{i=1}^N C_i \cdot Z_i^2, \quad (15)$$

a (ефективні розміри іонів, Å) рівні [12]: $a_{H^+} = 9$; $a_{Na^+} = 4$; $a_{CO_3^{2-}} = 5$; $a_{HCO_3^-} = 4$; $a_{OH^-} = 3$.

Іонну силу I визначали ітераційним методом, нульове наближення якого відповідало початковим значенням концентрацій ($(Na^+)_0 = 40$ ммоль/дм³ та $(CO_3^{2-})_0 = 20,0$ ммоль/дм³). У даному випадку достатньо було три ітерації (рис. 2). Оскільки розв'язок (13) є громіздким, то введемо додаткові позначення:

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{2AB}, & E &= -(Na)_0 K_3 - AC - B, \\ F &= (Na)_0 K_3 \cdot \left((Na)_0 K_3 + 2B + 2AC + \frac{4AB}{K_3} \right), & G &= (B - AC)^2. \end{aligned} \quad (16)$$

У термінах позначень (16) розв'язок (13) буде мати вигляд:

$$C_{CO_3^{2-}} = D \cdot \left[E + (F + G)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (17)$$

За (17), та (6)-(12) а також (14), (15) обраховували $C_{CO_3^{2-}}$, $C_{HCO_3^-}$, $C_{NaCO_3^-}$, $C_{NaHCO_3^0}$ та C_{CO_2} (рис. 3) та співвідношення між компонентами карбонатної підсистеми $C_{CO_3^{2-}}$, $C_{HCO_3^-}$, C_{CO_2} (рис. 4). Из рис. 3 видно, що при рН дозованого розчину Na_2CO_3 , рівному 10,9 молярні концентрації компонент мають значення:

$$C_{CO_3^{2-}} = 11.6 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3}, \quad C_{HCO_3^-} = 1.76 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3},$$

$$C_{NaCO_3^-} = 7.07 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3}, \quad C_{NaHCO_3^0} = 0.032 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3},$$

$$C_{CO_2} = 0.0417 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3}.$$

Из рис. 4 видно, що при рН дозованого розчину Na_2CO_3 , рівному 10,9 основними компонентами є CO_3^{2-} і HCO_3^- . Розраховані співвідношення між компонентами карбонатної підсистеми будуть такими (рис. 4):

$$\varepsilon_{CO_3^{2-}} = 86.7\%, \quad \varepsilon_{HCO_3^-} = 13.19\%, \quad \varepsilon_{CO_2} = 3.0 \cdot 10^{-4}\%.$$

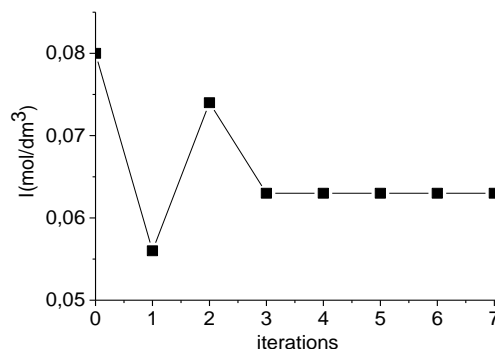


Рис. 2. Залежність іонної сили від кількості ітерацій.

2.2. Рентгенівські дослідження

Рентгеноструктурний аналіз досліджуваних зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-4. Експериментальні дифрактограми були отримані за кімнатної температури з кроком сканування $0,05^\circ$ за схемою Брегга-Брентано. Джерелом рентгенівського випромінювання була рентгенівська трубка з мідним анодом під напругою 41 кВ і силі струму 21 мА. Характеристики рентгенівських рефлексів (кутове положення 2θ , півширина, ширина на половині висоти) β , інтегральна інтенсивність I визначалися з використанням функції Гауса і були використані для інтерпретації результатів рентгенівських досліджень.

На Рис.5. показано рентгенівські дифрактограми двох зразків, які кристалізувались без впливу магнітного поля (рис. 5а) і з впливом магнітного поля (рис. 5б). З дифрактограм видно, що вони досить подібні. Було висловлено припущення, що рефлекси дифрактограм належать карбонату кальцію. Відомо, що карбонат кальцію кристалізується в трьох модифікаціях: кальцит, ватерит і арагоніт [13]. Використовуючи відомі міжплощинні відстані [14] і формулу Вульфа-Брегга [15]:

$$2 \cdot d \cdot \sin \cdot \theta = k \cdot \lambda, \quad (18)$$

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. В таблиці 1 наведено порівняння результатів розрахунку і літературних даних з експериментальними даними для двох модифікацій карбонату кальцію (кутові положення наведені в градусах, інтенсивності в відсотках).

З таблиці видно, що на дифрактограмах присутні лише рефлекси характерні для кальциту і ватериту.

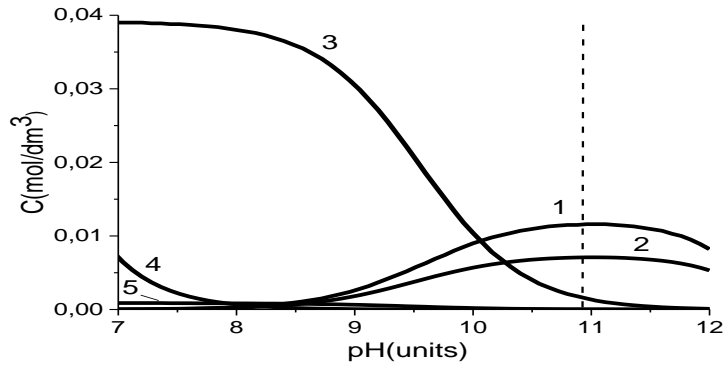


Рис. 3. Концентрації компонент водного розчину $0,02 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ в залежності від pH розчину. 1 - CO_3^{2-} , 2 - NaCO_3^- , 3 - HCO_3^- , 4 - CO_2 , 5 - NaHCO_3^0 .

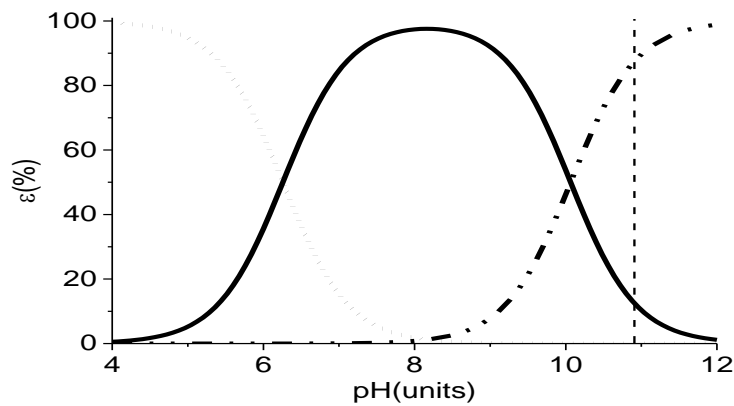


Рис. 4. Співвідношення (у відсотках, ϵ) між компонентами карбонатної підсистеми водного розчину $0,02 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ в залежності від pH розчину. - HCO_3^- , · - CO_2 , - CO_3^{2-} .

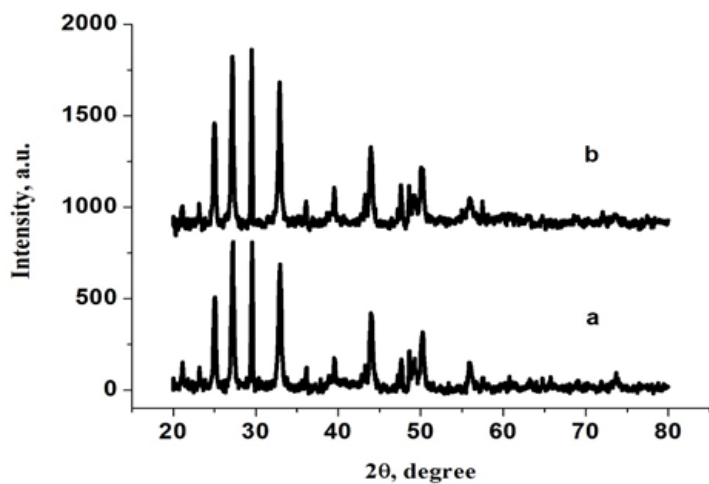


Рис. 5. Рентгенівська дифрактограма досліджуваних зразків: а – синтез без впливу магнітного поля; б – синтез з впливом магнітного поля.

Рефлексів ще однієї модифікації, а саме аргоніту, не було зафіксовано. Розраховані і експериментальні значення кутових положень рефлексів добре співпадають між собою. Відмінності відносних інтенсивностей обумовлені тим, що літературні дані наведені для пікових інтенсивностей, а в нас

використано інтегральні інтенсивності, крім використовувалося різне рентгенівське випромінювання в обох випадках.

Для індексації рефлексів дифрактограм було використано формулу Вульфа-Брегга та квадратичну форму для гексагональної сингонії [14]:

Таблиця.

Експериментальні і літературні дані для кальциту та ватериту

Кальцит				Ватерит			
Розрахунок		Експеримент		Розрахунок		Експеримент	
2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
23,0	12%	23,2	21%	20,9	13%	21,1	19%
29,4	100%	29,6	100%	24,9	63%	25,0	60%
36,0	14%	36,1	22%	27,1	75%	27,2	98%
39,4	18%	39,5	50%	32,8	100%	32,9	100%
43,2%	18%	43,3%	15%	44,0	63%	44,0	61%
47,2	5%	47,2	10%	48,8	15%	49,2	28%
47,5	17%	47,7	23%	49,9	63%	50,2	50%
48,6	17%	48,6	25%	55,7	31%	56,0	24%
57,5	8%	57,5	18%				

$$1/d^2 = 4(h^2 + h \cdot k + k^2)/3 \cdot a^2 + l^2/c^2$$

де a і c – параметри елементарної комірки; (h k l) – індекси Міллера рефлексу. В результаті було встановлено, що рефлекси з кутовими положеннями: $23,2^\circ$; $29,6^\circ$; $36,1^\circ$; $39,5^\circ$; $43,3^\circ$; $47,2^\circ$; $47,7^\circ$; $48,6^\circ$ і $57,5^\circ$ належать кальциту і мають індекси Міллера (102); (104); (110); (113); (202); (204); (108); (116) і (212) відповідно. Рефлекси ватериту мають індекси Міллера: (002); (100); (101); (102); (110); (112); (104) та (202), яким відповідають кутові положення: $21,1^\circ$; $25,0^\circ$; $27,2^\circ$; $32,9^\circ$; $44,0^\circ$; $49,2^\circ$; $50,2^\circ$ та $56,0^\circ$ відповідно. Наші рентгеноструктурні дослідження добре корелюють з результатами робіт [16-18] в яких автори досліджували синтетичні модифікації карбонату кальцію.

Для визначення розмірів наночастинок була використана формула Дебая-Шеррера [19-21]:

$$D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta), \quad (19)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; θ – кут дифракції; β – півширина рефлексу обумовлена розмірами наночастинок (фізичне значення півширини). Експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу β_1 містить дві складові: фізичне β та інструментальне β_2 значення. Тому фізичне значення півширини обчислено за формулою:

$$\beta = (\beta_1^2 - \beta_2^2)^{1/2}. \quad (20)$$

Інструментальне β_2 значення півширини визначали з рентгенівських дифрактограм еталонних порошків Si та Al_2O_3 .

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 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.

Висновки

Дослідження показали, що при значному перевищенні у розчині іонів CO_3^{2-} над HCO_3^- (у даній роботі в 6,6 разів) при температурах $18-20^\circ C$ з найбільшою ймовірністю утворюються кальцит і ватерит і мало ймовірно буде утворюватись арагоніт.

На процес кристалізації карбонату кальцію з карбонатного водного розчину суттєво впливає зовнішнє магнітне поле.

Розміри кристалітів карбонату кальцію (кальцит і ватерит) в випадку синтезу в постійному магнітному полі значно збільшуються.

Гаєвський В.Р. – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування;

Нечипорук Б.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики, астрономії та методики викладання, керівник лабораторії фізико-хімії нанодисперсних металів та напівметалів Рівненського державного гуманітарного університету;

Гаєвська С.Г. – старший судовий експерт Рівненського науково-дослідного експертно-криміналістичного центру.

[1] T. Vermeiren, *Magnetic Treatment of Liquids for Scale and Corrosion Prevention*, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 5(7), 215 (1958); <https://doi.org/10.1108/eb019464>.

[2] V.R. Gayevskii, V.Z. Kochmarskii. *Increasing the efficiency of reversible cooling systems by minimizing calcium carbonate deposits*. Monograph. NUVHP. Rivne (2018) ISBN 978-966-327-383-9 <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/15612>.

- [3] V.R.Gayevskii, V.Z.Kochmarskii, S.G.Gayevska. *Nucleation and crystal growth of calcium sulfate dihydrate from aqueous solutions: Speciation of solution components, kinetics of growth, and interfacial tension*. Journal of Crystal Growth 548, 125844 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125844>.
- [4] V.R. Gayevskii, V.Z. Kochmarskii, S.H. Gayevska *Surface energy and structure of nuclei during crystallization of calcium sulfate dihydrate from aqueous solutions*, Ukrainian Journal of Physics 66(8), 708 (2021); <https://doi.org/10.15407/ujpe66.8.708>.
- [5] V.R. Gayevskii, V.L. Fylypchuk, O.Yu. Dejneka, *The influence of contamination of heat exchange surfaces of steam turbine condensers on the amount of nitrogen dioxide emissions*, Ukrainian Journal of Construction and Architecture 5(011), 27 (2022); <https://doi.org/10.30838/J.BPSACEA.2312.251022.27.88>.
- [6] A. Yashchenok, B. Parakhonskiy, S. Donatan, D. Kohler, A. Skirtach, H. Möhwalda. *Polyelectrolyte multilayer microcapsules templated on spherical, elliptical and square calcium carbonate particles*, Journal of Materials Chemistry B. J. Mater. Chem. B 1(9), 1223 (2013); <https://doi.org/10.1039/c2tb00416j>.
- [7] V.Z. Kochmarskii, V.R. Gayevskii, O.V. Kochmarskiy, S.G. Nechiporuk, *Study of the influence of the magnetic field on the process of crystallization of CaCO₃ from hydrocarbonate systems (HCS)*, Bulletin of the NUVHP 2(46), 234 (2009).
- [8] D.R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. ISBN-13: 978-1420090840, ISBN-10: 1420090844.
- [9] V.Z. Kochmarskii, V.R. Gayevskii, N.L. Tyshko *Crystallization of calcium carbonate from hydrocarbonate solutions*, Ukrainian Journal of Physics 62(5), 382 (2017); <https://doi.org/10.15407/ujpe62.05.0382>.
- [10] V.R. Gajevskiy, *Electrical conductivity of aqueous solutions of carbon dioxide*, Ukrainian Journal of Physics 60(3), 259 (2015); <https://doi.org/10.15407/ujpe60.03.0258>.
- [11] H.S. Harned, B.B. Owen, *The physical chemistry of electrolytic solutions*. Reinhold, New York (1967) OCLC Number / Unique Identifier:989635388.
- [12] D.G. Peters, J.M. Hayes, G. M. Hieftje, *Chemical Separations and Measurements. Theory and Practice of Analytical Chemistry*. W. B. Saunders Co. (1974) ISBN-13: 978-0721672038.
- [13] E.O. Mykhailova, M.O. Moroz, O.L. Sincheskull. *Chemical precipitation of calcium carbonate of various crystal modifications*, Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology 48(1269), 68 – 73 (2017). ISSN 2079-0821.
- [14] L.I. Mirkin. *Reference book on X-ray structural analysis of polycrystals* / sub. ed. prof. Ya.S. Umansky/ M. (1961).
- [15] V.I. Lysoivan, *Measurement of unit cell parameters on a single-crystal spectrometer*. Novosibirsk: Nauka, (1982).
- [16] A. Achour, A. Arman, M. Islam, A.A. Zavarian, A. Basim Al-Zubaidi, J. Szade *Synthesis and characterization of porous CaCO₃ micro/nano-particles*, Eur. Phys. J. Plus 132, 267 (2017); <https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11531-8>.
- [17] Gen-Tao Zhou, Jimmy C. Yu, Xin-Chen Wang and Li-Zhi Zhang. *Sonochemical synthesis of aragonite-type calcium carbonate with different morphologies*, New. J. Chem. 28, 1027 (2004); <https://doi.org/10.1039/B315198K>.
- [18] Mehrdad Khatami, Hajar Q. Alijani, Farideh Mousazadeh, Nooshin Hashemi, Zahra Mahmoudi, Samaneh Darijani, Mehdi Bamorovat, Alireza Keyhani, Meghdad Abdollahpour-Alitappehe and Fariba Borhani. *Calcium carbonate nanowires: greener biosynthesis and their leishmanicidal activity*, RSC Adv. 10, 38063 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0RA04503A>.
- [19] V.R. Gaevsk'kyi, B.D. Nechyporuk, N.Yu. Novoselets'kyi, B.P. Rudyk, *Electrolytic Fabrication of Zinc Oxide Nanoparticles*, Ukr. J. Phys. 58 (4), 385 (2013); <https://doi.org/10.15407/ujpe58.04.0385>.
- [20] N.B. Danilevska, M.V. Moroz, M.Yu. Novoselets'kyi, B.D. Nechiporuk, BP Rudyk. *The influence of technological modes on the physical properties of zinc oxide nanocrystals obtained by the electrolytic method*, Journal of physical research 20(3), 3601-1 (2016.); <https://doi.org/10.30970/jps.20.3601>.
- [21] P. Scherrer. *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgensrahlen [Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays]*. Nachr Ges Wiss Goettingen, Math-Phys Kl.; 98 (1918) German. <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?GDZPPN002505045>.

V.R. Gayevskii¹, B.D. Nechiporuk², S.G. Gayevska³

The influence of a permanent magnetic field on the crystallization of calcium carbonate from carbonate aqueous solutions

¹National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, Ukraine, v.r.gayevskiy@nuwm.edu.ua

²Rivne State University of Humanities, Rivne, Ukraine, bodya-54@ukr.net

³Rivne Scientific Research Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine, Rivne, Ukraine, gsg1979@ukr.net

The effect of a permanent magnetic field on the crystallization of calcium carbonate from carbonate aqueous solutions was studied. Based on the equations for the first- and second-order dissociation constants of carbonic acid, the stability constants of NaCO_3^- and NaHCO_3^0 complexes, the mass balance and electroneutrality equations, the values of the system components and the ratio between the components of the carbonate subsystem were determined, and it was established that the main species in experimental conditions are CO_3^{2-} , NaCO_3^- and HCO_3^- and the main components of the carbonate subsystem are CO_3^{2-} (86.7%) and HCO_3^- (13.19%). Studies have shown that with a significant excess of CO_3^{2-} over HCO_3^- ions in the solution at temperatures of 18-20°C, calcite and vaterite are most likely formed. During the crystallization of calcium carbonate from an aqueous carbonate solution in a magnetic field of 125 - 250 mT, the size of the crystallites increases significantly compared to the absence of a magnetic field.

Keywords: magnetic treatment, crystallization of calcium carbonate, carbonate water system, electrolyte solutions, Debye-Hückel theory, approximation method, XRD, Debye-Scherrer method.