

# VLIV HYDRODYNAMICKÝCH PODMÍNEK NA RŮST SÁDROVCE

Impact of hydrodynamic conditions on gypsum growth

Jarmila Pospíšilová, Jiří Faimon

Ústav geologických věd PŘF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: jarka.pospisilova@seznam.cz

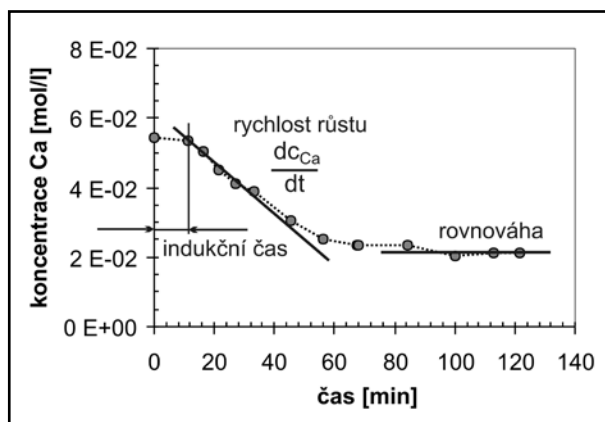
**Key words:** gypsum, crystal growth, induction time, hydrodynamic conditions, nucleation, rate

## Abstract

The interaction of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) with water is controlled by mixed transport-surface reaction kinetics. Therefore, the rate of gypsum growth/precipitation should depend on hydrodynamic conditions. Gypsum nucleation and crystal growth were studied in a batch reactor under ambient conditions in dependence on varying hydrodynamic conditions (advection of solution). The statistically significant dependence ( $R^2 = 0.875$ ),  $u = 4 \cdot 10^{-7} v + 0.0007$  (where  $u$  is crystal growth rate in mol/min and  $v$  is stirring rate in rpm) was found for gypsum growth rate and stirring rate of solution. In contrast, induction times at gypsum nucleation were slightly increasing, i.e., nucleation rates decreased with increasing stirring rate. However, no statistically significant dependence ( $R^2 = 0.115$ ) was found.

## Úvod

V homogenním roztoku, který je přesycen vápníkem a sírany vzhledem k sádrovci dojde ke spontánnímu vzniku krystalizačních zárodků a jejich růstu do makroskopických rozměrů (krystalizaci). Obecně je rychlost růstu sádrovce řízena (1) chemickou reakcí na povrchu krystalu závislejší na aktuální koncentraci  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  ionů v roztoku blízko povrchu a (2) transportními procesy přes fázové rozhraní závislejší na koncentračním gradientu a mocnosti rozhraní. Spolu s mocností fázového rozhraní je i rychlost transportu ovlivněna hydrodynamickými podmínkami (Jeschke et al. 2001). Cílem práce je ověřit, do jaké míry ovlivňují různé hydrodynamické podmínky rychlost krystalového růstu a rychlost nukleace sádrovce.



Obr. 1: Kinetika srážení sádrovce. Směrnice  $dc_{\text{Ca}}/dt$  odpovídá rychlosti krystalového růstu. Indukční čas odpovídá rychlosti nukleace.

Fig. 1: Kinetics of gypsum precipitation. The slope  $dc_{\text{Ca}}/dt$  corresponds to rate of crystal growth. The induction time corresponds to nucleation rate.

## Metodika

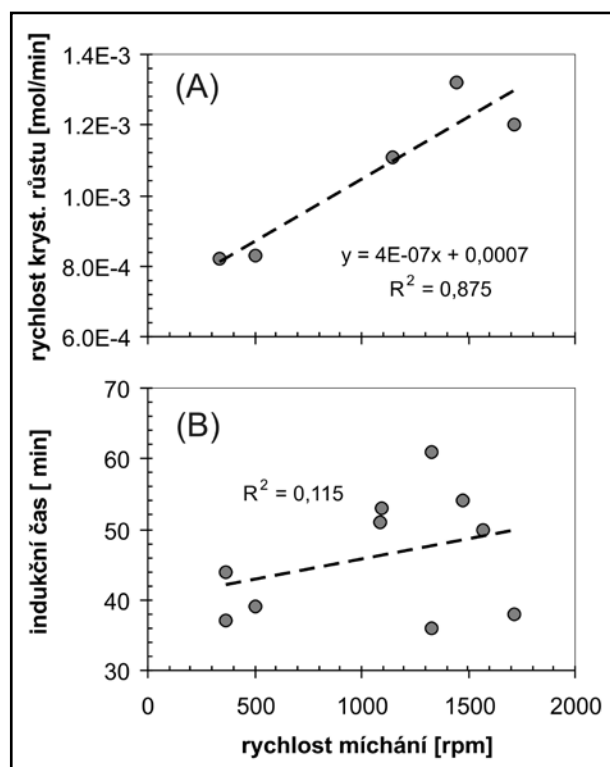
Pro experimenty byly připraveny zásobní roztoky  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  o koncentracích 1 mol/l. Jako reaktor sloužila skleněná kádinka, do níž byl v čase  $t_0$  pipetován roztok o koncentraci  $4,5 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Různé hydrodynamické podmínky v roztoku reprezentovaly otáčky elektromagnetického míchadla. Rychlost nukleace a krystalového růstu byla sledována pomocí změn koncentrací vápníku v roztoku. Koncentrace Ca byla stanovena průběžně v 1 ml alikvotních dílech reakčního roztoku komplexometrickou mikrotitrací na fluorexon (vnitřní indikátor) po odstředění krystalků sádrovce.

Okamžik objevení prvních mikroskopických krystalků sádrovce byl sledován vizuálně přímo v reaktoru jako bílý zákal proti černému pozadí. Rychlost nukleace byla určena z časového intervalu od počátku experimentu po zakalení roztoku (indukční čas) (Cetin et al. 2001, Garrault-Gauffinet – Nonat 1999).

## Výsledky a jejich diskuze

Z experimentálních dat byly vytvořeny kinetické křivky, znázorňující změny koncentrace vápníku v čase. Z tvaru kinetických křivek byly odečteny indukční časy a z poklesu koncentrací byla určena rychlost krystalového růstu (obr. 1). Rychlost růstu v závislosti na počtu otáček míchadla je znázorněna na obr. 2A. Z grafu je patrné, že rychlost růstu sádrovce je lineárně závislá na počtu otáček podle vztahu  $u = 4 \cdot 10^{-7} v + 0,0007$  (kde  $u$  je rychlost krystalového růstu v mol/min a  $v$  je počet otáček míchadla za minutu ( $R^2 = 0,875$ )) a tedy že rychlost růstu je významně ovlivněna hydrodynamickými podmínkami. To se obecně připisuje zlepšenému transportu rozpuštěných složek k fázovému rozhraní.

Zjištěné indukční časy v závislosti na rychlosti míchání jsou na obr. 2B. Indukční čas s otáčkami míchadla



Obr. 2: Závislost srážení sádrovce na hydrodynamických podmínkách (otáčkách míchadla). A – Rychlost krystalového růstu, B – rychlost nukleace (délka indukčního času).

Fig. 2: Dependence of gypsum precipitation on hydrodynamic conditions (stirring rate). A – Crystal growth rate, B – nucleation rate (induction time value).

mírně roste, což znamená, že rychlost nukleace s nárůstem rychlosti proudění překvapivě klesá. To by mohlo být důsledkem zpětného rozpadu nepříliš pevných nukleačních jader účinkem kinetické energie roztoku. Závislost však není statisticky významná, jak naznačuje nízká hodnota koeficientu determinace,  $R^2 = 0,115$ . K potvrzení/vyloučení tohoto efektu je třeba provést větší sérii experimentů a také lépe definovat hydrodynamické podmínky v roztoku (lze předpokládat, že otáčky míchadla neodpovídají přímo rychlosti proudění roztoku).

#### Závěr

Laboratorní experimenty v systému  $Ca^{2+} - SO_4^{2-}$  potvrdily, že hydrodynamické podmínky zřetelně ovlivňují rychlost růstu sádrovce. Tato rychlost je úměrná rychlosti proudění roztoku. Zvýšení rychlosti krystalového růstu se obecně připisuje zlepšenému transportu rozpuštěných složek k fázovému rozhraní.

Vliv hydrodynamických podmínek na rychlost nukleace není jednoznačný. Data naznačují, že by rychlost nukleace mohla klesat s růstem rychlosti proudění roztoku. Pro potvrzení je však třeba provést větší sérii experimentů a také lépe definovat hydrodynamické podmínky při experimentu. Studie je součástí bakalářské práce Pospíšilové (2009).

#### Poděkování

Autoři děkují recenzentovi článku J. Zemanovi za podnětné připomínky. Práce byla podporována výzkumným záměrem MSM0021622412 MŠMT ČR.

#### Literatura

- Cetin, E. – Eroglu, I. – Ozkar, S. (2001): Kinetics of gypsum formation and growth during the dissolution of colemanite in sulfuric acid. – *J. Crystal Growth*, 231, 559–567.
- Gerrault-Gauffinet, S. – Nonat, A. (1999): Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation. – *J. Crystal Growth*, 200, 565–574.
- Jeschke, A. A. – Vosbeck, K. – Dreybrodt, W. (2001): Surface controlled dissolution rates of gypsum in aqueous solutions exhibit nonlinear dissolution kinetics. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (1), 27–34.
- Pospíšilová, J. (2009): Experimentální růst sádrovce za různých hydrologických podmínek. – MS, bakalářská práce, MU, Brno.