_____ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ _ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УЛК 620.197.5.628.164

К ТЕОРИИ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА В ЖЕСТКОЙ ВОДЕ

© 2019 г. В. М. Ву^{а, b}, А. М. Нугманов^а, Б.Б. Чернов^{а,*}

 a Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, 690003, Владивосток, Россия b Вьетнамский морской университет, Хайфон, 180000 Вьетнам

*e-mail: chernov@msun.ru
Поступила в редакцию 18.06.2018 г.
После доработки 18.06.2018 г.
Принята к публикации 11.09.2018 г.

Процессы формирования известковых отложений определяют оптимальные режимы умягчения жестких вод и катодной защиты. В настоящем исследовании методом математического моделирования изучен массоперенос ионов OH^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- в диффузионном слое под действием постоянного тока с учетом кристаллизации $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ на поверхности катода. Показано, что с ростом плотности тока вначале достигается ток кристаллизации $CaCO_3$, а затем $Mg(OH)_2$. Результаты моделирования показали, что мольные доли $CaCO_3$ в катодном осадке с ростом плотности тока снижаются, а мольные доли $Mg(OH)_2$ увеличиваются, достигая равных долей при плотности тока 1.4 A/M^2 . Результаты расчета подтверждены прямыми экспериментами по анализу составов катодных осадков, сформированных при различных плотностях внешнего тока в морской воде.

Ключевые слова: массотранспорт, электрохимическая защита, жесткая вода, плотность тока, кристаллизация, известковые осадки

DOI: 10.1134/S0044453719050327

Процессы формирования известковых отложений определяют оптимальные режимы умягчения жестких вод и катодной защиты [1-5].

Известно, что при электролизе водных растворов электролитов у поверхности катода всегда происходит подщелачивание электролита за счет протекания реакций

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$$

и $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$. (1)

В условиях наличия общей жесткости при определенных плотностях катодного тока возможно достижение и превышение величин произведения растворимости карбоната кальция и гидроксида магния с возможностью их кристаллизации на поверхности электродов. При наличии в воде временной жесткости повышение рН у поверхности катода под действием катодного тока буферируется ионами гидрокарбоната [6] согласно равновесию

$$OH^- + HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O.$$
 (2)

Это повышает концентрацию ионов карбоната у поверхности катода, и в присутствии достаточного количества ионов кальция или магния могут

быть достигнуты значения соответствующих произведений растворимости, что может обеспечить начало процесса формирования осадков на поверхности катода.

Обычно при изучении процессов кристаллизации малорастворимых соединений требуется контролировать такие экспериментальные параметры, как концентрации растворенных веществ у поверхности растущих кристаллов, уровень их пересыщения при заданных гидродинамических условиях с возможностью их изменения в процессе эксперимента. Для этих целей при изучении кристаллизации гидроксидов и карбонатов может успешно использоваться гальваностатический электролиз с применением метода вращающегося электрода, получившего широкое распространение по поддержанию гидродинамических параметров и отлично зарекомендовавшего себя в электрохимических исследованиях [7, 8].

В данной работе приводится количественная оценка парциальных скоростей кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния в водных электролитах типа морской воды в зависимости от плотности внешнего катодного тока с экспериментальной проверкой теоретических выводов.

Знание таких закономерностей позволит глубже понять процессы умягчения вод, получения и использования солевых покрытий при катодной защите морских сооружений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изменение концентрации ионов под действием постоянного катодного тока без кристаллизации малорастворимых соединений

Согласно общепринятым представлениям [9, 10], при избытке постороннего электролита не требуется учитывать перенос под действием электрического поля, а распределение концентраций ионов гидроксида C_1 , гидрокарбоната C_2 и карбоната C_3 в диффузионном слое без учета кристаллизации малорастворимых веществ, определяется их диффузионным транспортом с учетом гомогенного карбонатного равновесия (2).

Такая постановка задачи сводится к совместному решению системы трех уравнений

$$D_{2} \frac{\partial C_{2}}{\partial x} + D_{3} \frac{\partial C_{3}}{\partial x} = 0$$

$$D_{1} \frac{\partial C_{1}}{\partial x} + D_{3} \frac{\partial C_{3}}{\partial x} = \frac{-i}{F}$$

$$C_{1}C_{2} = KC_{3}$$
(3)

где D_1 , D_2 , D_3 — коэффициенты диффузии ионов гидроксида, гидрокарбонатов и карбоната соответственно, м²/с; F — число Фарадея, Кл/моль; i — плотность внешнего катодного тока, A/m^2 ; x — расстояние от электрода, м; K — кажущаяся константа гомогенного равновесия (2), моль/м³.

Первое уравнение системы (3) описывает баланс потоков ионов карбоната и гидрокарбоната, второе — потоков ионов гидроксида и карбоната, а третье — учитывает наличие гомогенного равновесия между этими ионами.

Решение данной системы выполнено в [11] и представлено в виде

$$2C_{1} = \frac{i(\delta - x)}{D_{1}F} - \frac{C_{0}D_{2}}{D_{1}} - K + \frac{1}{\sqrt{\left[\frac{i(\delta - x)}{D_{1}F} - \frac{C_{0}D_{2}}{D_{1}} - K\right]^{2} + \frac{4Ki(\delta - x)}{D_{1}F}}},$$

$$2C_{2} = C_{0} - \frac{i(\delta - x)}{D_{2}F} - \frac{KD_{1}}{D_{2}} + \frac{1}{\sqrt{\left[\frac{i(\delta - x)}{D_{2}F} - \frac{KD_{1}}{D_{2}}\right]^{2} + \frac{4KC_{0}D_{1}}{D_{2}}}},$$

$$(4)$$

$$2C_{3} = C_{0} + \frac{i(\delta - x)}{D_{2}F} + \frac{KD_{1}}{D_{2}} - \sqrt{\left[C_{0} + \frac{i(\delta - x)}{D_{2}F} + \frac{KD_{1}}{D_{2}}\right]^{2} - \frac{4i(\delta - x)C_{0}}{D_{2}F}},$$

где δ — диффузионный слой, м; C_0 — концентрации ионов бикарбоната в глубине.

Из общего анализа уравнений и результатов расчета по ним следует, что с ростом величины внешнего тока и толщины диффузионного слоя δ концентрация ионов гидроксида и ионов карбоната возрастает, а концентрация ионов гидрокарбоната уменьшается. "Защелачиванию" диффузионного слоя препятствует уменьшение константы равновесия K, увеличение коэффициента диффузии и объемной концентрации гидрокарбонат-ионов. Росту концентрации образующихся ионов карбоната в диффузионном слое способствует увеличение объемной концентрации ионов бикарбоната C_0 , уменьшение коэффициента диффузии гидрокарбонат-ионов D_2 и константы равновесия K.

Учет карбонатного равновесия на два порядка понижает концентрацию ионов OH^- , за счет реакции превращения ионов HCO_3^- в ионы CO_3^{2-} . Такая ситуация выполняется при условии, что невозможны другие реакции между образующимися ионами.

Однако в реальности, начиная с определенных катодных плотностей тока, при росте концентраций ионов OH^- , CO_3^{2-} возможно достижение произведения растворимости и выпадение в осадок гидроксидов и карбонатов кальция и магния. Для морской воды вначале достигается ток кристаллизации карбоната кальция.

Кристаллизация карбоната кальция без учета ионов магния

Кристаллизация карбоната кальция должна приводить к снижению концентрации ионов $\mathrm{CO}_3^{2^-}$ и Ca^{2^+} у поверхности катодно поляризуемого металла, а скорость кристаллизации будет зависеть от степени пересыщения по ионам кальция и карбоната. Согласно литературным источникам [12—14], скорость кристаллизации CaCO_3 r_{CaCo_3} можно выразить уравнением

$$r_{\text{CaCO}_3} = k_{\text{CaCO}_3} \left(\frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{sp,\text{CaCO}_3}} - 1 \right),$$
 (5)

где $k_{\rm CaCO_3}$ — константы скорости реакции осаждения карбоната кальция, моль/(м² · c); $C_{\rm CO_3^{2-}}$, $C_{\rm Ca^{2+}}$ — концентрации ионов ${\rm CO_3^{2-}}$ и ${\rm Ca^{2+}}$ соответственно

у поверхности катодно поляризуемого металла, моль/м³; $\gamma_{\text{Ca}^{2^+}}, \, \gamma_{\text{CO}^{2^-}_{\text{-}}}$ – коэффициенты активности ионов кальция и магния соответственно; $K_{sp,{\rm CaCO}_3}$ произведения растворимости карбоната кальция, $моль^2/м^6$.

В случае многократного превышения концентрации ионов кальция по сравнению с ионами карбоната можно учитывать только возникающее пересыщение по ионам карбоната, например, используя выражение для тока кристаллизации карбоната кальция в виде:

$$i_1 = B_1 (C_3^s - C_3^o),$$
 (6)

где
$$B_1 = F \frac{k_{\text{CaCO}_3}}{K_{sp,\text{CaCO}_3}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} C_{\text{Ca}^{2+},bulk}, C_3^s$$
 — концентрация ионов карбоната на поверхности катода;

$$C_3^o = \frac{K_{sp,{\rm CaCO}_3}}{\gamma_{{\rm Ca}^{2+}}\gamma_{{\rm CO}_3^2} \cdot C_{{\rm Ca}^{2+},{\rm bulk}}}$$
 — концентрация ионов карбоната при равновесии с твердой фазой Са-

 ${
m CO_3};\ C_{{
m Ca^{2+},bulk}}$ — концентрации ионов кальция в глубине раствора, моль/ M^3 .

Величина B_1 теоретически не оценивается, а может быть взята только из экспериментальных данных. В наших расчетах B_1 бралась из работы [14].

$$B_1 = F \frac{k_{\text{CaCO}_3}}{K_{sp,\text{CaCO}_3}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^2} C_{\text{Ca}^{2+},\text{bulk}} =$$

= 9.5×10⁻³(А м/моль).

В такой ситуации задача определения концентрационных изменений у поверхности катодно поляризуемого электрода сводится к решению системы

$$D_{2} \frac{\partial C_{2}}{\partial x} + D_{3} \frac{\partial C_{3}}{\partial x} = \frac{i_{1}}{F}$$

$$D_{1} \frac{\partial C_{1}}{\partial x} + D_{3} \frac{\partial C_{3}}{\partial x} = \frac{-i}{F} + \frac{i_{1}}{F}$$

$$C_{1}C_{2} = KC_{3}$$
(7)

Решение системы уравнений (7) в аналитическом виде представляет сложности, поэтому для расчетов использовалась программа МАТЛАБ.

В расчеты были заложены параметры из табл. 1 и 2, которые соответствуют реальным величинам для естественной морской воды. Результаты расчета по (7) представлены на рис. 1.

Из рис. 1, где показано распределение концентрации ионов без учета ионов магния при i = 0— 5 А/м² в диффузионном слое, видно, что концен-

Таблица 1. Коэффициенты диффузии (D) и концентрации ионов (\hat{C}) в глубине морской воды [14]

Ионы	<i>D</i> , м ² /с	C, моль/м ³)
OH ⁻	52.7×10^{-9}	1.6×10^{-3}
HCO_3^-	1.19×10^{-9}	1.54
CO_3^{2-}	9.55×10^{-10}	~0
Ca ²⁺	7.93×10^{-10}	10.5
${\rm Mg}^{2+}$	7.05×10^{-10}	54.5

Таблица 2. Величины, используемые в модели

Параметр	Значение	Источник	
δ	$2 \times 10^{-4} (M)$	[11]	
k_{CaCO_3}	$1.13 \times 10^{-8} $ (моль/м 2)	[14]	
$k_{\mathrm{Me(OH)_2}}$	$3.7 \times 10^{-7} (\text{м}^7/\text{с.моль}^2)$	[14]	
$\gamma_{Ca^{2^+}}$	0.2	[15]	
$\gamma_{\mathrm{CO}_3^{2\text{-}}}$	0.02	[15]	
$\gamma_{\mathrm{Mg}^{2+}}$	0.4	[15]	
γ_{OH^-}	0.7	[15]	
$K_{\rm sp,CaCO_3}$	$5 \times 10^{-3} (\text{моль}^2/\text{м}^6)$	[16]	
$K_{\rm sp,Mg(OH)_2}$	$5.5 \times 10^{-4} (\text{моль}^3/\text{м}^9)$	[16]	
F	$9.65 \times 10^4 ({ m K}{ m л/моль})$	[16]	
K	$1.3 \times 10^{-2} (\text{моль/м}^3)$	[17]	

трации ионов OH^- , CO_3^{2-} возрастают с увеличением плотности тока, а концентрация ионов НСО уменьшается.

Ток кристаллизации карбоната кальция от внешней плотности тока представлен на рис. 2, из которого следует, что скорость кристаллизации СаСО3 увеличивается в диапазоне плотностей тока $0-2 \text{ A/m}^2$ и остается постоянной с дальнейшим увеличением плотности тока.

Такую закономерность можно объяснить достижением предельного тока по ионам НСО₃, которые имеют ограниченную концентрацию в глубине электролита.

Кристаллизация гидроксида магния без учета ионов кальция

Кристаллизация гидроксида магния должна приводить к снижению концентрации ионов гидроксида и магния у поверхности катодно поляризуемого электрода, а скорость кристаллизации будет зависеть от степени пересыщения по ионам гидроксида и магния. Согласно литературным источ-

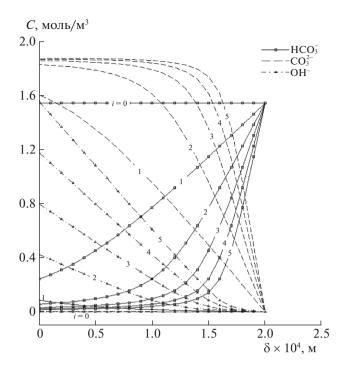


Рис. 1. Распределение концентрации ионов C OH $^-$, CO_3^{2-} и HCO_3^- в диффузионном слое δ при i=0-5 A/ m^2 без учета ионов магния.

никам [12-14], скорость кристаллизации гидроксида магния $r_{\mathrm{Mg(OH)}_2}$ можно выразить уравнением

$$r_{\text{Mg(OH)}_2} = k_{\text{Mg(OH)}_2} \left(C_{\text{Mg}^{2+}} C_{\text{OH}^-}^2 - \frac{K_{sp,\text{Mg(OH)}_2}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{OH}^-}^2} \right),$$
 (8)

где $k_{\rm Mg(OH)_2}$ — константы скорости реакции осаждения гидроксида магния, м⁷/(моль² с); $C_{\rm OH^-}$, $C_{\rm Mg^{2+}}$ — концентрация ионов гидроксида и магния у поверхности катодно поляризуемого электрода соответственно, моль/м³; $K_{\rm sp.Mg(OH)_2}$ — произведения растворимости гидроксида магния, моль³/м⁹; $\gamma_{\rm OH^-}$, $\gamma_{\rm Mg^{2+}}$ — коэффициенты активности ионов гидроксида и магния соответственно.

В случае многократного превышения концентрации ионов магния по сравнению с ионами гидроксида можно учитывать только возникающие пресыщения по ионам гидроксида, например, используя выражение для тока кристаллизации гидроксида магния в виде:

$$i_2 = B_2 \left(C_1^{s2} - C_1^{o2} \right), \tag{9}$$

где $B_2 = Fk_{\rm Mg(OH)_2}C_{\rm Mg^{2+},bulk}$, C_1^s — концентрация ионов ${\rm OH}^-$ на поверхности катода; $C_{\rm Mg^{2+},bulk}$ — концентрации ионов магния в глубине раствора,

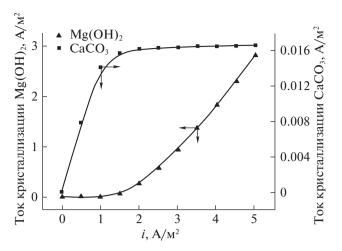


Рис. 2. Токи кристаллизации $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$ от плотности внешнего тока (*i*) с учетом одновременной кристаллизации $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$.

моль/м³;
$$C_1^o = \sqrt{\frac{K_{sp,\mathrm{Mg(OH)_2}}}{\gamma_{\mathrm{Mg^{2+}}}\gamma_{\mathrm{OH^-}}^2 C_{\mathrm{Mg^{2+},\mathrm{bulk}}}}}$$
 — концентрация

ионов OH^- при равновесии с твердой фазой $Mg(OH)_2$.

Величина B_2 теоретически не оценивается, а может быть взята только из экспериментальных данных. В наших расчетах величина бралась из работы [14].

$$B_2 = Fk_{\text{Mg(OH)}_2}C_{\text{Mg}^{2+},\text{bulk}} = 2.01 \text{ (A M}^4/\text{моль}^2).$$

Расчет кристаллизации гидроксида магния при граничных условиях скорости кристаллизации $\mathrm{Mg}(\mathrm{OH})_2$ (7) сводятся к решению системы уравнений:

$$D_{2} \frac{\partial C_{2}}{\partial x} + D_{3} \frac{\partial C_{3}}{\partial x} = 0$$

$$D_{1} \frac{\partial C_{1}}{\partial x} + D_{3} \frac{\partial C_{3}}{\partial x} = \frac{-i}{F} + \frac{i_{2}}{F}$$

$$C_{1}C_{2} = KC_{3}$$

$$(10)$$

Из результатов расчета системы (10) с использованием программы МАТЛАБ выявлено, что концентрации в диффузионном слое ионов OH^- , CO_3^{2-} возрастают с увеличением плотности тока, а концентрация ионов HCO_3^- уменьшается. При этом концентрация ионов OH^- на поверхности катода в случае кристаллизации гидроксида магния заметно меньше, поскольку часть ионов гидроксида расходуется на образование $Mg(OH)_2$. Особенно это сказывается при больших плотностях внешнего тока.

ВУ и др.

Общий вид зависимостей $C_1(x)$, $C_2(x)$ и $C_3(x)$ для системы $OH^--CO_3^{2-}-HCO_3^--Mg^{2+}$ аналогичен представленному для системы $OH^--CO_3^{2-}-HCO_3^--Ca^{2+}$ на рис. 1, но есть некоторые различия, которые обусловлены тем, что формирование $Mg(OH)_2$ чисто количественно требует вдвое большего пересыщения по OH^- , чем в случае $CaCO_3$.

В самом деле, при значениях плотностей внешнего тока до 1 А/м² ток кристаллизации гидроксида магния равен нулю, поскольку не достигается величина произведения растворимости гидроксида магния (рис. 2). При больших токах скорость кристаллизации постепенно растет по зависимости близкой к параболической.

Кристаллизация солевого осадка в морской воде с учетом кристаллизации CaCO₃ и Mg(OH)₂

Определение распределения концентраций ионов гидроксида, ионов гидрокарбонатов и ионов карбоната в диффузионном слое в этом случае сводится к решению системы:

$$D_{2} \frac{\partial C_{2}}{\partial x} + D_{3} \frac{\partial C_{3}}{\partial x} = \frac{i_{1}}{F}$$

$$D_{1} \frac{\partial C_{1}}{\partial x} + D_{3} \frac{\partial C_{3}}{\partial x} = \frac{-i}{F} + \frac{i_{1}}{F} + \frac{i_{2}}{F}$$

$$C_{1}C_{2} = KC_{3}$$

$$(11)$$

Результаты решения системы (11) при помощи программы МАТЛАБ показывают, что концентрация ионов OH^- , CO_3^{2-} возрастают с увеличением плотности тока, а концентрация ионов HCO_3^- в диффузионном слое уменьшается.

Для системы $OH^--CO_3^{2-}-HCO_3^--Ca^{2+}-Mg^{2+}$ ход кривых $C_1(x)$, $C_2(x)$ и $C_3(x)$ также аналогичен представленному для системы $OH^--CO_3^{2-}-HCO_3^--Ca^{2+}$ на рис. 1.

Зависимость тока кристаллизации $CaCO_3$ от внешней плотности тока мало отличается от зависимости скорости кристаллизации $CaCO_3$ при отсутствии в электролите ионов магния. Закономерность изменения тока кристаллизации $Mg(OH)_2$ близка к случаю, когда кристаллизация $CaCO_3$ отсутствовала. При больших токах скорость кристаллизации $Mg(OH)_2$ возрастает по зависимости, близкой к параболической (рис. 2).

Оценку состава катодного осадка разумно оценить через мольные доли $CaCO_3$ μ_{CaCO_3} и $Mg(OH)_2$ $\mu_{Mg(OH)_2}$:

$$\mu_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{Mg(OH)}_2}},$$
 и
$$\mu_{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{m_{\text{Mg(OH)}_2}}{m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{Mg(OH)}_2}},$$
 где
$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{CaCO}_3} i_1 t}{z_1 F} \quad \text{и} \quad m_{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Mg(OH)}_2} i_2 t}{z_2 F} - \text{массы CaCO}_3 \quad \text{и} \quad \text{Mg(OH)}_2 \quad \text{в катодном осадке соответственно; } t - \text{время электролиза, c; } z_1, z_2 - \text{соответственно числа электронов, участвующих в реакциях образования карбоната кальция ($z_1 = 1$) и гидроксида магния ($z_2 = 2$); M_{CaCO_3} , $M_{\text{Mg(OH)}_2} - \text{молярная масса CaCO}_3$ и Mg(OH)_2 соответственно, г/моль$$

тогда
$$\mu_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{CaCO}_3} i_1}{M_{\text{CaCO}_3} i_1 + 0.5 M_{\text{Mg(OH)}_2} i_2}$$

$$\mu \quad \mu_{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{0.5 M_{\text{Mg(OH)}_2} i_2}{M_{\text{CaCO}_3} i_1 + 0.5 M_{\text{Mg(OH)}_2} i_2}.$$

Из рис. 3 и расчета следует, что с ростом внешнего тока доля $CaCO_3$ в катодном осадке уменьшается, а доля $Mg(OH)_2$ увеличивается. Расчетные значения мольных долей $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ в солевых отложениях оказываются равными при внешнем токе $1.4 \ A/m^2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментальной проверки теоретической зависимости были проведены специальные опыты по отложению солевых катодных осадков (СКО) в неподвижной природной морской воде при различных плотностях внешнего тока. В качестве катода использовалась пластина из Ст3хп размером $50 \times 80 \times 1.5$ мм. Анодом служила пластина из платинированного титана Ті (Pt) размером $25 \times 160 \times 2.0$ мм. Межэлектродное расстояние составляло 6 см, а объем электролита был 5 дм 3 . В качестве источника питания использовался блок питания 65-60. Продолжительность электролиза составляла 60 ч, температура модельного раствора поддерживалась на уровне 600.

Катодные образцы из отшлифованной и обезжиренной ацетоном стали перед каждым опытом обрабатывались соляной кислотой (1:3), промывались дистиллированной водой, сушились при 90° C, а затем взвешивались на аналитических весах AW-220 ("Shimadzu") с точностью ± 0.0001 г. По окончании электролиза образцы промывались дистиллированной водой и сушились при 90° C, а затем взвешивались. По разнице конечной и исходной массы катодных образцов определяли массу образовавшегося осадка.

Элементный анализ образцов отложений с поверхности катодов проводился на электронно-

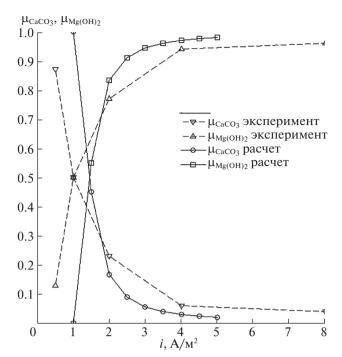


Рис. 3. Расчетные и экспериментальные соотношения мольных долей $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ в солевых катодных отложениях от плотности внешнего тока (*i*).

зондовом (WDS/EDS) комбинированном микроанализаторе JXA-8100 (Япония). Результаты анализов представлены в табл. 3.

При катодной поляризации стали в морской воде мольная доля $CaCO_3$ в СКО с увеличением плотности внешнего тока уменьшается, а мольная доля $Mg(OH)_2$ в СКО возрастает. Статистическая обработка результатов экспериментов методом нелинейного оценивания приводит с коэффициентом корреляции R=0.9985 к экспоненциальным зависимостям:

$$\begin{split} \mu_{CaCO_3} &= 0.036 + 1.348 e^{-i}, \\ \mu_{Mg(OH)_2} &= 0.964 - 1.348 e^{-i}. \end{split}$$

Таблица 3. Содержание Са и Мg по результатам элементного анализа СКО в атомных процентах и мольных долях в зависимости от плотности катодного тока (*i*)

<i>i</i> , A/м ²	Ca	Mg	Ca	Mg
	ат. %		мол. доли	
0.5	31.9	4.77	0.87	0.13
1.0	17.8	17.6	0.50	0.50
2.0	7.66	25.7	0.23	0.77
4.0	2.27	37.2	0.06	0.94
8.0	1.41	38.8	0.04	0.96

Из представленных на рис. 3 результатов экспериментов видно, что при токе $1.0~{\rm A/m^2}$ в катодном осадке образуются равные мольные доли Са- ${\rm CO_3}$ и ${\rm Mg(OH)_2}$. Результаты эксперимента и теоретические расчеты в предложенной модели вполне согласуются.

Таким образом, согласованность теоретических и экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о правильности представлений по концентрационным изменениям карбонатной системы морской воды и массовой кристаллизации малорастворимых соединений на катодной поверхности электродов, что можно использовать в практике катодной защиты и умягчения вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чернов Б.Б., Ву В.М., Нугманов А.М., Фирсова Л.Ю. // Морские интеллектуальные технологии. 2017. Т. 2. № 3 (37). С. 127.
- 2. *Кекин П.А*. Кристаллизация карбоната кальция в технологических водных системах: дис. канд. тех. наук. М.: 2017. 118 с.
- 3. Eashwara M., Sathish Kumara P., Ravishankarb R., Subramaniand G. // Biofouling. 2013. V. 29(2). P. 185.
- Kenichi Akamine, Isamu Kashiki // Zairyo-to-Kankyo. 2003. V. 52. P. 401.
- 5. Deslouis, C., Falaras P., Gil O., Jeannin M. et al. // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 3173.
- 6. *Алекин О.А. Ляхин Ю.И.* Химия океана. Л.: Гидрометеооиздат, 1984. С. 118.
- 7. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматлит, 1959. 700 с.
- 8. *Плесков Ю.В.*, *Филиновский В.Ю*. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
- 9. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.
- Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. С. 204.
- 11. *Чернов Б.Б.* // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 1. С. 129.
- 12. Чернов А.А., Гивагизов Е.И., Багдсаров Х.С. и др. Современная кристаллизция. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. С. 87.
- 13. *Sun W., Liu G., Wang L., Li Y. //* Electrochimica Acta. 2012. V. 78. P. 597.
- 14. Yan J.F., Nguyen T.V., White R.E., Griffin R.B. // J. Elec. Soc. 1993. V. 140. P. 733.
- 15. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. С. 379.
- 16. *Добош Д*. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 13, 201, 203.
- 17. *Попов Н.И.*, *Федоров К.Н.*, *Орлов В.М*. Морская вода. М.: Наука, 1979. 127 с.