

## ІНДЕКСИ СТАБІЛЬНОСТІ ТА КРИТЕРІЇ РІВНОВАЖНОСТІ КАЛЬЦІЙ-ГІДРОКАРБОНАТНОЇ ВОДНОЇ СИСТЕМИ

**В.З. Кочмарський**

Національний університет водного господарства і природокористування (НУВГП), м. Рівне  
e-mail: [orest-kr@ukr.net](mailto:orest-kr@ukr.net)

*За аналогією до індексу Ланжельє, вводяться індекси стабільності щодо компонентів кальцій-гідрокарбонатної системи (КГКС):  $H^+$ ,  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  та  $Ca^{2+}$  за схемою  $I = X/X_s$ ,  $X$ ,  $X_s$  – поточне та рівноважне значення параметра. Розроблені процедури розрахунку індексів, встановлено зв'язки між ними. Для квазірівноважних процесів для індексу Ланжельє та інших пропонується спрощена схема розрахунку. Отримані співвідношення застосовуються для експериментального аналізу процесів у модельній КГКС. Вони логічно описують поведінку системи.*

*Ключові слова: індекси стабільності, кальцій-гідрокарбонатна система.*

Стабілізаційна обробка технологічних вод актуальна в багатьох галузях господарства, де використовуються оборотні системи водопостачання, зокрема в теплоелектроенергетиці, хімічній та нафтовій промисловостях, металургії та ін. [1,2]. Для характеристики стану стабільності води та керування процесами протинакипної обробки використовуються безрозмірні співвідношення між параметрами якості води - індекси стабільності. Існує декілька означень індексів стабільності [1,2]. Ця поліваріантність насамперед пов'язана з багатокомпонентністю кальцій-гідрокарбонатної системи (КГКС), фантазією авторів, а також з функціональним призначенням індексів, що описують чи то рівновагу щодо накипоутворення, чи корозійну активність. Окрім цього, суттєве значення має представлення індексів через параметри якості води, які зручні для вимірювань.

Розглянемо найуживаніші індекси стабільності.

$$\text{Індекс Ланжельє : } I_L = pH - pH_s = -\lg \frac{(H)}{(H)_s} = -\lg I_H, \quad (1)$$

де  $(H)$ ,  $(H)_s$  - активні концентрації йонів водню, відповідно величина  $(H)$  виміряна і  $(H)_s$  рівноважна щодо компонентів та процесів у КГКС, визначається за спеціальною процедурою.

Як бачимо з (1), індекс Ланжельє характеризує стан насичення КГКС щодо йонів водню. Якщо  $I_H > 1$  ( $I_L < 0$ ), то система перенасичена йонами водню, є корозійно активною і не утворює карбонатних відкладень.

Якщо  $I_H < 1$  система недонасичена воднем, відповідно  $I_L > 0$  і можливе виділення  $CaCO_3$ . Зауважимо, що у другому випадку КГКС корозійно пасивна. З такої т.з. фізичний зміст індексу Ланжельє прозорий і логічний.

Індекс рушійної сили кристалізації (ІРСК):

$$ІРСК = \frac{(Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-})}{L_{CaCO_3}}, \quad (2)$$

де  $L_{CaCO_3}$  - добуток розчинності  $CaCO_3$ ; ІРСК- характеризує ступінь відхилення КГКС від рівноважного стану щодо  $CaCO_3$ , якщо  $ІРСК > 1$ , то  $CaCO_3$  здатний до виділення з водної системи, навпаки – твердий  $CaCO_3$  розчиняється.

Індекс Сноїнка - Дженкінса [2], який відрізняється від (1) лише способом розрахунку  $(H)_s$ .

$$(\text{H})_s = \frac{K_2}{1 + \frac{K_2}{(\text{H})}} \cdot \frac{(\text{H})}{L_{\text{CaCO}_3}} \cdot \left( L_0 + (\text{Ca}) - \frac{K_w}{(\text{H})} \right) \quad (3)$$

У праву частину (3) підставляють  $(\text{H})$ , визначене експериментально,  $L_0$  - загальна лужність.

$$\text{Індекс Різнера [3]:} \quad I_R = 2 \cdot \text{pH} - \text{pH}_s = \text{pH} + I_L \quad (4)$$

Як бачимо з (4), індекс Різнера є похідним від індексу Ланжелє, проте на відміну від першого, який характеризує ступінь нерівноважності КВС, він не має безпосереднього фізичного змісту.

Зауважимо, що всюди у попередніх формулах маються на увазі активні концентрації компонентів. Оскільки до складу КГКС у найпростішому випадку входять 9-ть компонентів, то для зручності розрахунків позначимо їх:

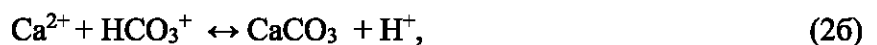
$$X_0 = (\text{H}_2\text{CO}_3); X_1 = (\text{HCO}_3^-); X_2 = (\text{CO}_2); X_3 = (\text{CO}_3^{2-}); X_4 = (\text{H}^+); X_5 = (\text{OH}^-); X_6 = (\text{H}_2\text{O}); \\ X_7 = (\text{Ca}^{2+}); X_8 = (\text{CaCO}_3).$$

Згадані параметри (1) – (4) дають лише якісну характеристику стану водної системи і дозволяють судити чи вона схильна до корозійної активності або виділення  $\text{CaCO}_3$ , чи ні.

Зауважимо, що (2) характеризує процес виділення  $\text{CaCO}_3$  за каналом



Проте на думку авторів [3,4,6] при  $\text{pH} < 8.5$  можливий також канал



Його назвемо бікарбонатним, який характеризується бікарбонатним індексом [3,4] та відповідним йому бікарбонатним індексом насичення

$$B_I = X_1 \cdot X_8; \quad \text{SBI} = \frac{X_1 \cdot X_7}{B_{I_{cr}}} = \frac{K_2}{L_{\text{CaCO}_3}} \cdot \frac{X_1 \cdot X_7}{X_4}, \quad (5)$$

який при наближенні до рівноваги прямує до (2).

За аналогією з (1) для компонентів КГКС можна означити відповідний їм індекс стабільності:

$$I_i = \frac{X_i}{X_{i,s}}, \quad (6)$$

де  $X_i$  - вимірне значення  $i$ -го компонента,  $X_{i,s}$  - рівноважне щодо інших компонентів та процесів значення даного.

Керуючись важливістю ролі компонентів  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  та  $X_7$  у процесах корозії та накипоутворення, означимо для них індекси стабільності КГКС та встановимо взаємозв'язок між ними.

При означенні індексів стабільності за (6) приймемо до уваги, що вони можуть характеризувати стан КГКС як щодо конкретного компонента КГКС, так і щодо певного процесу в КГКС. Наприклад, можна розглянути локальну рівновагу щодо дисоціації вугільної кислоти ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) відповідно до I чи II ступенів, або одночасно I та II ступенів, чи процесу кристалізації. Можна також говорити про глобальну рівновагу - стосовно всіх згаданих процесів за участю компонентів КГКС. Фізичну суть індексів стабільності щодо конкретного компонента розглянемо на прикладі концентрації бікарбонатного йона  $\text{HCO}_3^-$ .

### 1. Індекс стабільності КГКС щодо бікарбонатних йонів

Означимо індекс стабільності  $I_1$  для КГКС щодо бікарбонатного йона  $\text{HCO}_3^-$ :

$$I_1 = \frac{\left(\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{HCO}_3^-}\right)}{\left(\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{HCO}_3^-}\right)} = \frac{X_1}{X_{1s}}; \quad (7)$$

де  $X_{1s}$  - рівноважна щодо інших компонентів у КГКС величина ( $\text{HCO}_3^-$ ). Ми маємо тут на увазі процеси дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3$  I та II ступенів, а також процес кристалізації  $\text{CaCO}_3$ .

1.1. Означення індексу  $I_1$  для характеристики рівноваги щодо гідратації  $\text{CO}_2$  та дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3$  першого ступеня.

Вважатимемо  $X_{1s}$  рівноважним лише стосовно процесів:



У такому випадку  $X_{1s}$  повинно визначатися з рівняння:

$$K_1 \cdot X_2 = X_1 \cdot X_4, \quad (9)$$

де  $K_1$  – об'єднана константа гідратації та дисоціації I ступеня для (8).

Визначивши  $X_{1s}$  з (9), знаходимо його значення рівноважне до довільних вимірних величин  $X_2$  та  $X_4$ :

$$X_{1s} = \frac{K_1 \cdot X_2}{X_4}. \quad (10)$$

Відповідно до (7) отримуємо [1] індекс, який характеризує стан КГКС щодо рівноваги за процесами (8):

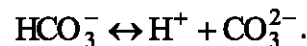
$$I_{11} = \frac{X_1 \cdot X_4}{K_1 \cdot X_2} \equiv G_1, \quad (11)$$

де  $G_1$  - критерій рівноваги для процесів (8). Зауважимо, що  $X_1$ ,  $X_2$  та  $X_4$  – поточні концентрації  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}^+$  йонів у КГКС.

Якщо  $G_1 > 1$ , то концентрація  $\text{CO}_2$  менша від рівноважної щодо  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{H}^+$ . Якщо  $G_1 < 1$ , то ситуація зворотна, при  $G_1 = 1$  компоненти  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}^+$  рівноважні щодо (8).

1.2. Означення індексу  $I_1$  для характеристики рівноваги щодо дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3$  I та II ступенів.

У цьому випадку  $X_{1s}$  повинен визначатися на підставі сумісного розв'язку рівнянь, які характеризують рівновагу щодо процесів (8) та:



Такими рівняннями є :

$$K_1 \cdot X_2 = X_1 \cdot X_4; \quad (12)$$

$$K_2 \cdot X_1 = X_3 \cdot X_4. \quad (13)$$

Звідси отримуємо сумісне з (12) та (13) рівняння для  $X_{1s}$  :

$$K_1 \cdot X_2 \cdot X_3 = K_2 \cdot X_{1s}^2. \quad (13a)$$

Відповідно,

$$X_{1s} = \left[ \frac{K_1 \cdot X_2 \cdot X_3}{K_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

і за (7) отримуємо індекс стабільності  $I_{12}$  для процесів дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3$  I та II ступенів:

$$I_{12} = \left[ \frac{G_1}{G_2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad G_2 \equiv \frac{X_3 \cdot X_4}{K_2 \cdot X_1}, \quad (15)$$

де  $G_2$  - критерій рівноваги щодо II ступеня дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

### 1.3. Індекс $I_1$ з врахуванням кристалізації $\text{CaCO}_3$ .

Для цього до рівняння (13а) потрібно додати умову рівноваги щодо кристалізації  $\text{CaCO}_3$ :

$$X_3 \cdot X_7 = L_{\text{CaCO}_3} = L_{37} \quad (16)$$

і визначити звідси рівноважну до  $X_7$  концентрацію карбонатних йонів:

$$X_{3s} = \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{X_7}; \quad (17)$$

Підставимо (17) у (15) і отримаємо вираз глобального індексу рівноваги для гідрокарбонатних йонів:

$$I_{1g} = \left[ \frac{G_1}{G_2} \cdot G_{\text{cr}} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad G_{\text{cr}} \equiv \frac{X_3 \cdot X_7}{L_{\text{CaCO}_3}}. \quad (18)$$

Зауважимо:

1) величини параметрів КГКС у (18) - їх поточні (виміряні у той, чи інший спосіб) значення;  
2) означений у (18) критерій рівноваги щодо кристалізації співпадає з ПСК, з (2). Він характеризує ступінь наближення (відхилення) процесу кристалізації до рівноважного;

3) водна система стабільна щодо виділення  $\text{CaCO}_3$ , якщо  $I_{1g} < 1$ ; використовуючи означення критеріїв  $G_1$  та  $G_2$ , можна показати, що це еквівалентне вимозі щодо концентрації йонів кальцію

$$X_7 \leq L_{\text{CaCO}_3} \cdot \frac{K_1 \cdot X_2}{K_2 \cdot X_1^2}. \quad (19)$$

Дотримуючись згаданої схеми, означимо індекси стабільності щодо інших компонентів КГКС, див. табл. 1.

Таблиця 1. Індекси стабільності компонентів КГКС.

Індекс стабільності	Рівновага щодо I ст. дисоціації $\text{H}_2\text{CO}_3$	Рівновага щодо II ст. дисоціації $\text{H}_2\text{CO}_3$	Рівновага щодо I і II ст. дисоціації $\text{H}_2\text{CO}_3$	Рівновага щодо I, II ст. дисоціації та кристалізації $\text{CaCO}_3$
$I_1 = \frac{X_1}{X_{1s}}$	$G_1$	$\frac{1}{G_2}$	$\left[ \frac{G_1}{G_2} \right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[ \frac{G_1 \cdot G_{\text{cr}}}{G_2} \right]^{\frac{1}{2}}$
$I_2 = \frac{X_2}{X_{2s}}$	$\frac{1}{G_1}$	не має змісту	$\frac{G_2}{G_1}$	$\frac{G_2}{G_1 \cdot G_{\text{cr}}}$
$I_3 = \frac{X_3}{X_{3s}}$	не має змісту	$G_2$	не має змісту	$\frac{G_2}{G_{\text{cr}}}$
$I_4 = \frac{X_4}{X_{4s}}$	$G_1$	$G_2$	$(G_1 \cdot G_2)^{\frac{1}{2}}$	$\left( \frac{G_1 \cdot G_2}{G_{\text{cr}}} \right)^{\frac{1}{2}}$
$I_7 = \frac{X_7}{X_{7s}}$	не має змісту	не має змісту	не має змісту	$G_{\text{cr}}$

Важливо, що індекси стабільності виражаються через критерії рівноваги КГКС  $G_1$ ,  $G_2$  та  $G_{\text{cr}}$ . Більше того, для різних індексів стабільності, див. п'ятий стовпець табл. 1, існують співвідношення:

$$I_3 = I_2 \cdot G_1; \quad I_1 \cdot I_4 = G_1; \quad I_3 = I_1 \cdot I_2 \cdot I_4; \quad I_1 = I_2^{-1/2}. \quad (20)$$

Як вже згадувалося, див. (1), індекс Ланжельє виражається через  $I_2$  та  $I_4$ :

$$I_L = -\log \frac{H}{H_s} = pH - pH_s = pI_4 = pG_1 + 0.5 \cdot pI_2. \quad (21)$$

$$\begin{aligned} I_L &= \frac{1}{2} \cdot (pG_1 + pG_2 - pG_{cr}) = \\ &= \frac{1}{2} \cdot (pL_{CaCO_3} - pK_1 - pK_2 + 2 \cdot pH - pCO_2 - pCa) \end{aligned} \quad (22)$$

Для температури води  $t = 25^\circ C$   $pL_{CaCO_3} - pK_1 - pK_2 = -8.35$ , тому

$$I_L(25) = 0.5 \cdot (2 \cdot pH - pCO_2 - pCa - 8.35). \quad (22a)$$

Для квазірівноважних процесів, що переважно мають місце в оборотних системах охолодження (ОСО), критерії рівноваги  $G_1 \approx G_2 \approx 1$ , відповідно,

$$I_{Le} = -\frac{1}{2} \cdot pG_{cr} = -\frac{1}{2} \cdot pI_{7e} = -pI_{1e} = \frac{1}{2} \cdot pI_{2e} = \frac{1}{2} \cdot pI_{3e}. \quad (23)$$

У формулах (22) та (23) проблемним є визначення  $X_{2s}$  та  $G_{cr}$  для конкретної водної системи, оскільки ці величини чутливі до багатьох факторів. Проте, для систем, які інтенсивно деаеруються, наприклад, ОСО з градирнями,  $X_{2s} \approx X_{2e}$ , де останнє є концентрацією діоксиду вуглецю рівноважною до атмосферного повітря, індекс Ланжельє представимо як:

$$I_L = 0.5 \cdot (2 \cdot pH - pCa - 13.3). \quad (226)$$

Для ОСО з градирнями прийmemo:  $X_2 \approx 2 \cdot X_{2e} = 2 \cdot 1.13 \cdot 10^{-5} = 2.26 \cdot 10^{-5}$  моля,  $pH = 8.2$ ,  $pCa = 2.3$ . Тоді за (21),

$$I_L = 0.5 \cdot (16.4 + 8.4 - 6.4 - 10.35 - 4.6 - 2.3) = 0.58; \quad \text{відповідно, } H/H_s = 0.26 < 1.$$

Оскільки  $I_L > 0$ , то система накипоутворююча. Розрахунок за (23) дає  $I_L = 0.46$ ,  $H/H_s = 0.35$ , що якісно співпадає з точним розрахунком.

У цьому прикладі вода недосичена йонами водню і за (23) діоксидом вуглецю. За аналогією до (1) запишемо:

$$pI_1 = pX_1 - pX_{1s} = 0.5 \cdot (pK_2 - pK_1 - pL_{CaCO_3} + 2 \cdot pX_1 + pX_7 - pX_2), \quad (24)$$

для  $t = 25^\circ C$  величина  $pK_2 - pK_1 - pL_{CaCO_3} = -4.44$ , тому (24) можна записати як:

$$pI_1(25) = pX_1 - pX_{1s} = 0.5 \cdot (2pX_1 + pX_7 - pX_2 - 4.44). \quad (24a)$$

Водна система не виділяє  $CaCO_3$ , якщо  $X_1 < X_{1s}$ , і  $pI_1 \geq 0$ .

Для  $pI_2$  щодо діоксиду вуглецю отримуємо:

$$pI_2 = pX_2 - pX_{2s} = pK_1 + pL_{CaCO_3} - pK_2 + pX_2 - 2 \cdot pX_1 - pX_7, \quad (25)$$

$$pI_2(25) = pX_2 - pX_{2s} = 4.44 + pX_2 - 2 \cdot pX_1 - pX_7. \quad (25a)$$

Водна система не виділяє  $CaCO_3$ , якщо  $X_2 > X_{2s}$  і  $pI_2 \leq 0$ . За (20), (25) і (25a) розрахуємо  $pI_3$  для  $t = 25^\circ C$ ,

$$\begin{aligned} pI_3 &= pX_3 - pX_{3s} = pL_{CaCO_3} - pK_2 + pX_4 - pX_1 - pX_7, \\ pI_3(25) &= pX_4 - pX_1 - pX_7 - 3.95. \end{aligned} \quad (26)$$

КГКС не виділяє  $CaCO_3$ , якщо  $X_{3s} > X_3$ , тобто коли  $pI_3 \geq 0$ .

З виразів (22)–(26) випливає, що найзручнішим щодо визначення є індекс Ланжельє. Дійсно, відповідно до (22а) для розрахунку індексу Ланжельє достатньо виміряти рН,  $p\text{CO}_2$  та  $p\text{Ca}$ , що на сьогодні не представляє жодних труднощів.

Зауважимо, що за виразом (23) для квазірівноважних процесів, за даними  $I_L$  можна розраховувати всі інші індекси стабільності.

### Експериментальні дослідження

Нами досліджувались індекси стабільності  $I_1, I_2, I_3, I_7$  та  $I_L$ , означені у табл. 1 та формулою (23), на модельному середовищі - розчині  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , який отриманий насиченням  $\text{CO}_2$  суспензії  $\text{CaCO}_3$  до повної її прозорості. Кінетика кристалізації  $\text{CaCO}_3$  досліджувалась в умовах термостабілізованої продувки розчину повітрям, яка супроводжувалась зміною рН. Параметри процесу неперервно фіксувались за допомогою автоматизованого комплексу АКВА, розробленому в НУВГП. У даному експерименті визначались: рН,  $(\text{CO}_2)$ ,  $(\text{Ca}^{2+})$ ,  $t^\circ\text{C}$ , світлопроникність  $T$  об'єму кристалізації та час вимірювання поточних значень величин. Концентрація бікарбонатного йона розраховувалась на підставі кінетичного рівняння для  $X_1$ , див. [4] та рис. 1.

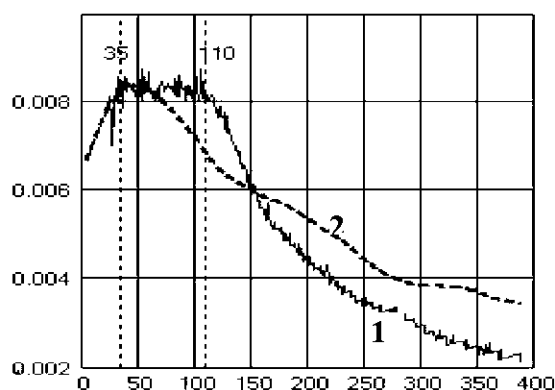


Рис. 1. Залежності концентрацій  $\text{HCO}_3^-$  від номеру виміру. Крива 1 – розрахунок на підставі кінетичного рівняння, дані якого близькі до реальних значень; крива 2 – наближення  $X_1 \approx 2X_7$ . Проміжок між вимірами 27 с.

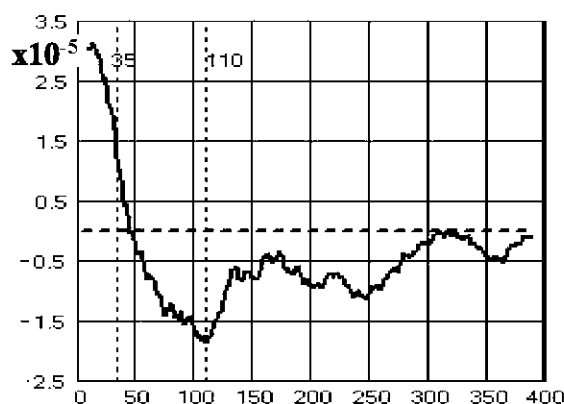


Рис. 2. Залежність швидкості зміни  $d\text{Ca}^{2+}/dt$  (кристалізації) від номеру виміру. Горизонтальна штрихована лінія - положення нуля.

З рис. 1 бачимо, що на ділянці  $35 \leq i \leq 110$ , істинна концентрація бікарбонатного йона (за таку приймаємо  $X_1$  визначене з кінетичного рівняння) практично стала, незважаючи на те, що там іде масова генерація кристалічних зародків (КЗ). Концентрація  $X_1$  починає зменшуватися лише для  $i \geq 110$ . Саме там швидкість кристалізації досягає максимуму, див. рис. 2, і, відповідно, витрата  $X_1$  зростає настільки, що його внутрішня генерація не компенсує витрати на кристалізацію.

Зауважимо, що на початку процесу для  $i \leq 35$ ,  $X_1 \approx 2X_7$ , проте в кінці процесу концентрації  $X_1$  наближається до  $X_7$  і наближення, що випливає з рівняння електронейтральності,  $X_1 \approx 2X_7$  (крива 2) не чинне.

На рис. 3 показано залежність  $\text{IPСК} = I_7$ , а на рис. 4 світлопропускання реакційної суміші впродовж часу продувки системи. Бачимо, що кристалізація починається при  $i = 19$ , цьому відповідає слабе зменшення світлопропускання, хоча індекс  $I_7 \approx 1$ . Кристалізація при цьому перенасиченні іде на макроскопічних зародках та стінках кювети (гетерогенна кристалізація). Це триває до точки  $b$ , в околі якої перенасичення досягає величини 13.

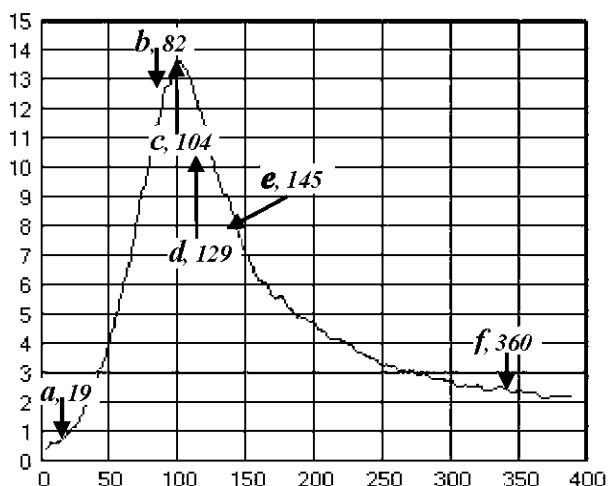


Рис. 3. Залежність  $I_7$  від номера виміру. Стрілками позначено особливі точки процесу. Інтервал між вимірами  $\Delta t = 57c$ .

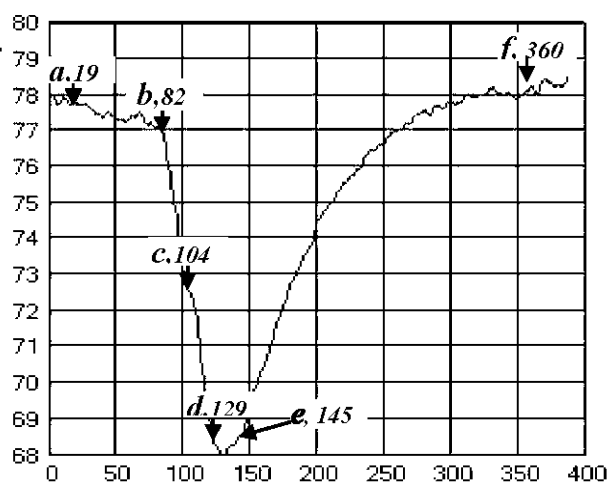


Рис. 4. Залежність світлопропускання від номера виміру. Стрілками позначені особливі точки процесу та номер їх виміру.

Максимальне перенасичення  $I_7 = 13.5$  досягається в точці  $c$ , після якої витрата матеріалу на кристалізацію перевищує його внутрішню генерацію. Починаючи від  $b$ , настає об'ємна (гомогенна) кристалізація з утворенням броунівських стійких зародків. У проміжку між  $c$  і  $d$  ідуть одночасно два процеси: подальша генерація зародків і ріст "закритичних".

Процес продовжується до точки  $e$ ,  $i = 145$ , від якої кристалізація переважно відбувається на готових зародках, які ростуть і осаджуються, а процес переходить у квазірівноважний, що контролюється дифузійним транспортом матеріалу до КЗ [4].

На рис. 5 та 6 показані залежності індексів стабільності  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_4$  та  $I_L$  від номера (часу) вимірів. Бачимо, що кристалізація відбувається при надлишку гідрокарбонатного йона ( $I_1 > 1$ ) та недостатці діоксиду вуглецю (індекс  $I_2 < 1$ ) та йонів водню ( $I_4 < 1$ ), див. рис. 5 криві 2 та 3 і рис. 6, де зображена зміна індексу Ланжелє, який за (1) дає ту ж інформацію, що  $I_4$ , оскільки  $I_L = -\log(I_4)$ .

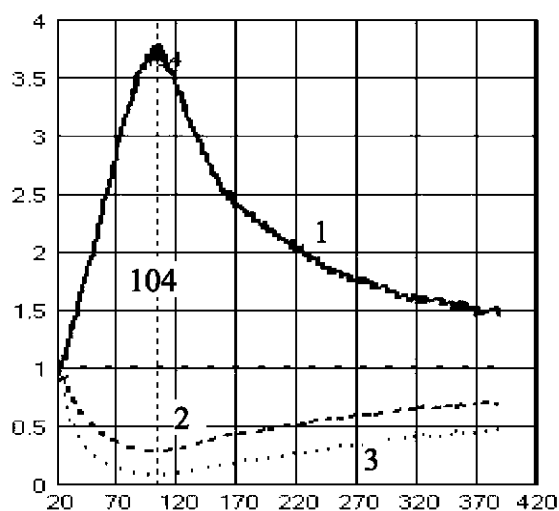


Рис. 5. Залежності індексів стабільності  $I_1$ ,  $I_4$ ,  $I_2$ , криві 1, 2 та 3, відповідно, від номера виміру.

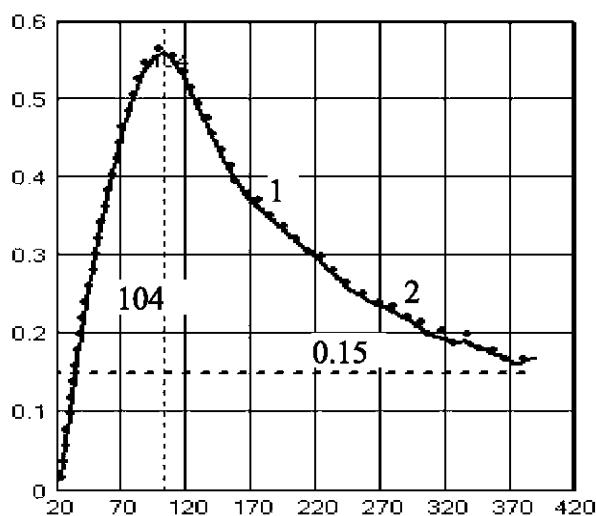


Рис. 6. Залежності індексів стабільності  $I_L$  та  $I_{Le}$ , розрахунок за (23), криві 1 та 2 (точки) від номера виміру.

З рис. 6 бачимо, що точний (22) та приблизний (23) розрахунки індексу Ланжелє практично співпадають. Це значить, що процес кристалізації протікав у нашому випадку в квазірівноважному режимі.

Зауважимо, що з рис. 7 та 8 випливає, що вимірні значення  $\text{Ca}^{2+}$ , незважаючи на виділення твердої фази, для  $i \leq 50$  зростають на 10%. Це пояснюємо розпадом комплексів  $\text{CaHCO}_3^+$  при продуванні реакційної суміші повітрям (видалення  $\text{CO}_2$ ) за схемою  $\text{CaHCO}_3^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ , див. [4].

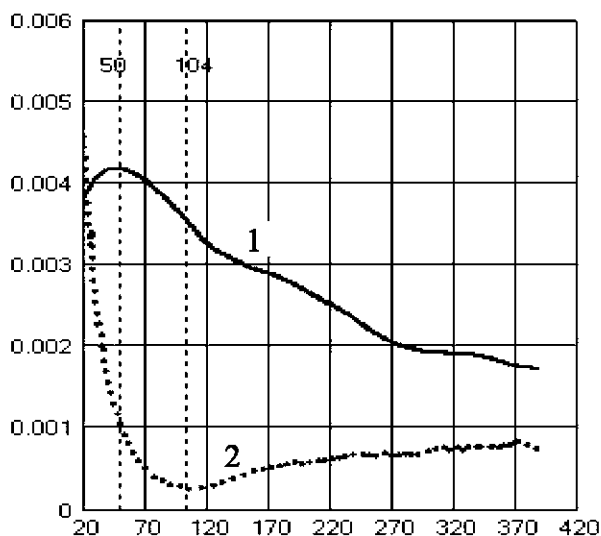


Рис. 7. Залежність концентрації кальцію  $X_7$  – крива 1 та рівноважної концентрації  $X_{7s}$  – крива 2, моль/дм<sup>3</sup>, від номера виміру.

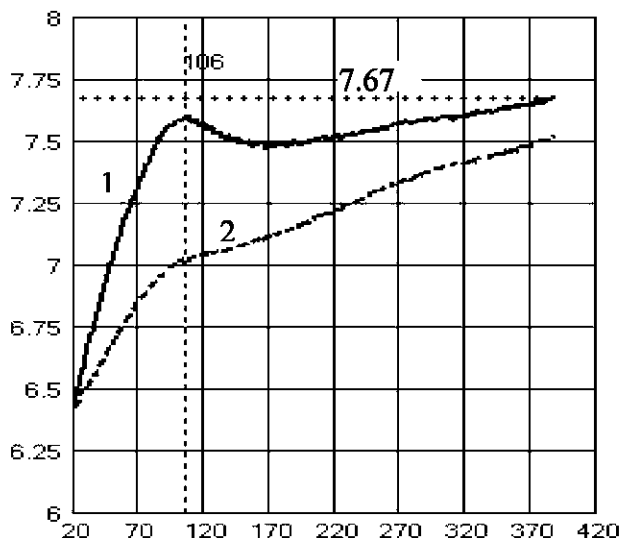
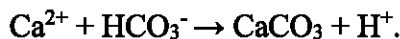


Рис. 8. Залежність рН – крива 1 та рівноважного рНs – крива 2, від номера виміру.

Падіння рН у діапазоні  $106 \leq i \leq 170$  на рис. 8 та зміна закону росту рН після  $i = 170$  відображає внутрішню генерацію  $\text{H}^+$  при утворенні твердого карбонату кальцію відповідно до реакції :



Як бачимо з рис. 7 та 8, поведінка та величини рівноважних і вимірних значень  $X_7$  та рН дуже відрізняються, що відображає динамічний характер досліджуваної системи.

Після досягнення  $I_7 = 2$  (див. рис. 2) КГКС наближається до рівноважного стану дуже повільно, що пов'язано зі зменшенням швидкості дегазації  $\text{CO}_2$ . Стан малого перенасичення (граничний) може тривати у КГКС дуже довго (годинами чи добами). У природних водах внаслідок біологічної генерації  $\text{CO}_2$  та повільного його видалення (дифузний процес), граничне значення  $I_7$  може сягати величин більших від 3 ... 8 [4,6].

У граничному стані КГКС швидкість кристалізації близька до нуля, вона відбувається лише на макроскопічних кристалах  $\text{CaCO}_3$  або на макроскопічних поверхнях і, якщо дегазація  $\text{CO}_2$  урівноважується її генерацією, то система переходить у стаціонарний, але не рівноважний стан, що відображається сталістю  $I_7$ , який буває суттєво більшим від одиниці.

### Висновки

1. Внаслідок багатокомпонентності КГКС для того, щоб охарактеризувати її стан можна ввести декілька безрозмірних комплексів – індексів стабільності. Їх бажано виражати через параметри КГКС, які доступні для прямого вимірювання.



2. Основними параметрами КГКС є концентрації йонів:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  та молекул розчиненого  $\text{CO}_2$ . Саме для цих параметрів тут введено індекси стабільності та розроблено методику їх розрахунку.

3. Індекси стабільності виражаються через критерії рівноваги КГКС щодо процесів дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3$  I та II ступенів і кристалізації  $\text{CaCO}_3$ . У квазірівноважному стані критерії рівноваги  $G_1 \approx G_2 \approx 1$  і індекси стабільності просто виражаються один через одного.

Зауважимо, що за рідким винятком «швидких» процесів з характерним часом  $\tau \approx 70$  с перетворення в КГКС протікають квазірівноважно.

4. Оскільки індекси стабільності відображають одні і ті ж процеси, то між ними існує зв'язок, який тут встановлено (див. (23)).

5. Для квазірівноважного стану, який переважно реалізується у технологічних водних системах, пропонується спрощений спосіб розрахунку індексів стабільності, див. (22а), (22б) та (23) і рис. 6.

6. На модельній КГКС експериментально досліджено процес кристалізації  $\text{CaCO}_3$  і на підставі прямих вимірювань основних параметрів розраховано її індекси стабільності.

7. Початок кристалізації чітко фіксується зміною залежності рН від часу (див. рис. 8). Оскільки кристалізація супроводжується ростом концентрації йонів водню, то крива рН знає перегину, який відповідає масовій кристалізації.

8. На кінцевій стадії кристалізації КГКС переходить у стаціонарний стан. Цей стан може тривати годинами, а той добами. Йому відповідають сталі значення індексів стабільності, зокрема  $\text{IPCK} > 1 \dots 8$ .

## ИНДЕКСЫ СТАБИЛЬНОСТИ И КРИТЕРИИ РАВНОВЕСИЯ КАЛЬЦИЙ-ГИДРОКАРБОНАТНОЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЫ

**В.З. Кочмарский**

Национальный университет водного хозяйства и природопользования (НУВХП), г. Ровно  
e-mail: [orest-kr@ukr.net](mailto:orest-kr@ukr.net)

*По аналогии к индексу Ланжелье, вводятся индексы стабильности для компонентов кальций-гидрокарбонатной системы (КГКС):  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  по схеме  $I = X/X_s$ ,  $X$ ,  $X_s$  – текущее и равновесное значения параметров. Разработаны процедуры расчета индексов, установлены связи между ними. Для квазиравновесных процессов для индекса Ланжелье  $I_L = -\log(H/H_s)$  и других предложена упрощенная схема расчета. Полученные соотношения применяются для экспериментального анализа процессов в модельной КГКС. Они логически описывают поведение системы.*

*Ключевые слова: индексы стабильности, кальций-гидрокарбонатные системы.*

## STABILITY INDICES AND EQUILIBRIUM CRITERIA OF CALCIUM-HYDROCARBONATE WATER SYSTEMS

**V.Z. Kochmarskii**

National University of Water management and Natural Resources Use, Rivne  
e-mail: [orest-kr@ukr.net](mailto:orest-kr@ukr.net)

*On the analogy of Lanjellie's index the stability indices for components of calcium- hydrocarbonate systems (CHCS) have been introduced:  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  according to the scheme  $I = X/X_s$ ,  $X$ ,  $X_s$  – current and equilibrium parameter value. The procedure of indices calculation has been*

developed, the links between them have been determined. The simplified calculation scheme for quasiequilibrium processes for *Lanjelie's index*  $I_L = -\log(H/H_s)$  and others has been suggested. The ratios obtained are used to experimental analysis of the processes in model CHCS. They describe logically the system behavior.

*Key words: stability indices, calcium-hydrocarbonate systems.*

### **Список літератури**

1. В.З. Кочмарський. Означення індексів стабільності кальцій-карбонатної водної системи через її критерії нерівноважності. // Збірник статей III н/т конференції до 75 річчя Української державної академії водного господарства, Рівне, 1997. - С. 22-33.
2. Л.С. Алексеев, Н.В.Чебышева. Стабилизационные фильтры. Обзор инф. ВНИИИС Госстроя СССР. 1987. В. 3. - 65 с.
3. L.N. Plummer, D.L. Parkhurst, T.M.L. Wigley. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. // In Jenne E., ed., Chemical Modeling – Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics in Aqueous Systems. Am. Chem. Soc.: Washington, D.C., 1979, p. 537 – 575.
4. В.З. Кочмарський. Кристалізація CaCO<sub>3</sub> з водних систем. Динамічна модель.//Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2010. №2.- С. 14-27.
5. Л.С. Алексеев, В.А.Гладков, А.А. Говерт. Безнакипная работа систем оборотного водоснабжения. Водоснаб. и сантехн. // 1984. №6. - С. 8-10.
6. В.З. Кочмарський. Моделювання протинакипної обробки водного теплоносія інгібіторами. // Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво. В.34. Рівне 2009. – С. 207-221.