



УДК 628. 543

С.И. ЭПШТЕЙН, к.т.н., старший научный сотрудник, **А.И. КОНДРАТЕНКО**, младший научный сотрудник,
З.С. МУЗЫКИНА, к.т.н., ученый секретарь

УкрГНТЦ «Энергосталь», г. Харьков

УПРОЩЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕНДЕНЦИИ К РОСТУ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Разработан упрощенный метод определения концентрации свободных ионов в воде, в т.ч. ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , участвующих в образовании карбонатных отложений. На конкретном примере показано, что расчет по данному методу дает значение концентрации свободных ионов, отличающихся от точных результатов не более, чем на 2 %. Установлено, что определение тенденции к образованию карбонатных отложений, произведенное с использованием общих концентраций ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , может привести к завышению этого показателя в несколько раз (в приведенном примере – в 5 раз) по сравнению с фактическим значением.

плотные солевые отложения, концентрация свободных ионов, комплексобразование, определение концентрации, произведение активностей

В сообщении [1] было отмечено, что при определении склонности воды к образованию карбонатных отложений необходимо учитывать то обстоятельство, что часть ингредиентов, находящихся в воде, связана в комплексы (преимущественно в недиссоциированные молекулы). В то же время, при определении параметра DFI, которым можно охарактеризовать тенденцию к росту карбонатных отложений [1, 2], необходимо пользоваться значениями концентраций свободных ионов. Как уже отмечалось в работе [1], можно составить следующие уравнения, связывающие концентрации общих и свободных ионов $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$[\text{Ca}] \cdot (1 + \beta_1 f_2 [\text{HCO}_3^-] + \beta_2 f_2^2 [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_7 f_2^2 [\text{SO}_4^{2-}]) + (+\beta_{11} f_2 [\text{Ca}][\text{OH}] + \beta_{12} f_1^2 f_2 [\text{Ca}][\text{OH}]^2) = [\text{Ca}]_{\text{общ}}; \quad (1)$$

$$[\text{Mg}] \cdot (1 + \beta_3 f_2 [\text{HCO}_3^-] + \beta_4 f_2^2 [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_8 f_2^2 [\text{SO}_4^{2-}]) + (+\beta_{13} f_2 [\text{Mg}][\text{OH}] + \beta_{14} f_1^2 f_2 [\text{Mg}][\text{OH}]^2) = [\text{Mg}]_{\text{общ}}; \quad (2)$$

$$[\text{Na}] \cdot (1 + \beta_5 f_2^2 [\text{HCO}_3^-] + \beta_6 f_2 [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_9 f_2 [\text{SO}_4^{2-}]) = [\text{Na}]_{\text{общ}}; \quad (3)$$

$$[\text{SO}_4] \cdot (1 + \beta_7 f_2^2 [\text{Ca}] + \beta_8 f_2^2 [\text{Mg}] + \beta_9 f_2 [\text{Na}]) = [\text{SO}_4]_{\text{общ}}; \quad (4)$$

$$\text{Щ} - [\text{OH}]_{\text{общ}} = [\text{HCO}_3^-] \cdot (1 + \beta_1 f_2 [\text{Ca}] + \beta_3 f_2 [\text{Mg}] + \beta_5 f_1^2 [\text{Na}]) + + [\text{CO}_3^{2-}] \cdot (1 + \beta_2 f_2^2 [\text{Ca}] + \beta_4 f_2^2 [\text{Mg}] + \beta_6 f_2 [\text{Na}]); \quad (5)$$

$$[\text{CO}_3] = \frac{K_2 f_1 [\text{HCO}_3^-]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}}. \quad (6)$$

В уравнениях (1–6) условные обозначения и значения констант β приняты такими же, как и в работе [1].

Для решения системы уравнений (1–6) целесообразно разработать специальную программу. Однако, если $\text{pH} \leq 9-9,5$, можно предложить метод приближенного решения системы (1–6) даже без использования ПК.

Заметим, что при указанных значениях pH величина $[\text{OH}^-]$ весьма мала, и слагаемыми, содержащими ионы OH^- , можно пренебречь. Ввиду того, что коэффициенты β_5 , β_6 также малы, в большинстве случаев можно пренебречь слагаемыми, содержащими ионы Na^+ . Тогда система (1–6) с учетом того, что:

$$[\text{CO}_3] = \frac{K_2 f_1 [\text{HCO}_3^-]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}},$$

сведется к системе из четырех уравнений:

$$[\text{Ca}] + \beta_1 f_2 [\text{Ca}][\text{HCO}_3^-] + \beta_2 f_2^2 [\text{Ca}] \frac{K_2 f_1 [\text{HCO}_3^-]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}} + + \beta_7 f_2^2 [\text{Ca}][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}]_{\text{общ}}, \quad (7)$$

$$[\text{Mg}] + \beta_3 f_2 [\text{Mg}][\text{HCO}_3^-] + \beta_4 f_2^2 [\text{Mg}] \frac{K_2 f_1 [\text{HCO}_3^-]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}} + + \beta_8 f_2^2 [\text{Mg}][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Mg}]_{\text{общ}}, \quad (8)$$

$$[SO_4] + \beta_7 f_2^2 [Ca][SO_4] + \beta_8 f_2^2 [Mg][SO_4] = [SO_4]_{общ}, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} Щ - [OH]_{общ} &= [HCO_3] + \beta_1 f_2 [Ca][HCO_3] + \beta_3 f_2 [Mg][HCO_3] + \\ &+ 2 \frac{K_2 f_1 [HCO_3]}{f_2 \cdot 10^{-pH}} (1 + \beta_2 f_2^2 [Ca] + \beta_4 f_2^2 [Mg]). \end{aligned} \quad (10)$$

Далее, ввиду того, что $\beta_1, \beta_3, \beta_7$ имеют тот же порядок соответственно, что и $\beta_2, \beta_4, \beta_8$, введем условно вместо кальция и магния некий двухвалентный металл Me, общая концентрация которого равна $[Me]_{общ} = [Ca]_{общ} + [Mg]_{общ}$, а коэффициенты устойчивости комплексов заданы следующим образом:

$$\bar{\beta}_1 = \beta_{MeHCO_3} = \frac{\beta_1 [Ca]_{общ} + \beta_3 [Mg]_{общ}}{[Me]_{общ}}, \quad (11)$$

$$\bar{\beta}_2 = \beta_{MeCO_3} = \frac{\beta_2 [Ca]_{общ} + \beta_4 [Mg]_{общ}}{[Me]_{общ}}, \quad (12)$$

$$\bar{\beta}_3 = \beta_{MeSO_4} = \frac{\beta_7 [Ca]_{общ} + \beta_8 [Mg]_{общ}}{[Me]_{общ}}. \quad (13)$$

Тогда уравнения (7, 8) можно заменить одним:

$$[Me] \cdot (1 + \bar{\beta}_1 f_2 [HCO_3] + \bar{\beta}_2 f_2^2 [CO_3] + \bar{\beta}_3 f_2^2 [SO_4]) = [Me]_{общ}. \quad (14)$$

Уравнения (9) и (10) примут вид:

$$[SO_4] + \bar{\beta}_3 f_2^2 [Me][SO_4] = [SO_4]_{общ}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} Щ - [OH]_{общ} &= [HCO_3] \cdot \left\{ 1 + \bar{\beta}_1 f_2 [Me] + \right. \\ &+ \left. 2 \frac{K_2 f_1 \cdot 10^{pH}}{f_2} (1 + \bar{\beta}_2 f_2^2 [Me]) \right\} = Щ'_{общ}. \end{aligned} \quad (16)$$

Из уравнений (15, 16) следует:

$$[SO_4] = \frac{[SO_4]_{общ}}{1 + \bar{\beta}_3 f_2^2 [Me]}, \quad (17)$$

$$[HCO_3] = \frac{Щ'}{1 + \bar{\beta}_1 f_2 [Me] + 2 \frac{K_2 f_1 \cdot 10^{pH}}{f_2} (1 + \bar{\beta}_2 f_2^2 [Me])}. \quad (18)$$

Подставив (17) и (18) в уравнение (14), получим уравнение с одним неизвестным относительно [Me]:

$$[Me] \cdot 1 + \frac{\bar{\beta}_1 f_2 Щ'}{1 + \bar{\beta}_1 f_2 [Me] + \frac{2K_2 f_1 \cdot (1 + \bar{\beta}_2 f_2^2 [Me])}{10^{-pH} \cdot f_2}} +$$

$$+ \frac{\bar{\beta}_3 f_2^2 [SO_4]_{общ}}{1 + \bar{\beta}_3 f_2^2 [Me]} = [Me]_{общ}. \quad (19)$$

Определив значение [Me] из уравнения (19), можно затем из уравнений (17, 18) найти $[SO_4^{2-}]$ и $[HCO_3^-]$, а потом из уравнения (7) значение [Ca]. Затем можно определить $[CO_3]$ и $Pr_{акт}(CaCO_3)$:

$$Pr_{акт}(CaCO_3) = f_2^2 [Ca^{2+}][CO_3^{2-}].$$

Рассмотрим пример.

Пусть химсостав воды характеризуется следующими показателями:

- pH = 8,7;
- [Ca] = 5,32 мг-экв/дм³ (0,00266 моль/дм³);
- [Mg] = 5,56 мг-экв/дм³ (0,00278 моль/дм³);
- [SO₄] = 382 мг/дм³ (0,0039 моль/дм³);
- щелочность (Щ) = 6,2 мг-экв/дм³,
- в т.ч. бикарбонатная (HCO₃⁻) – 5,2 мг-экв/дм³ (0,0052 моль/дм³),
- карбонатная (CO₃²⁻) – 1,0 мг-экв/дм³ (0,0005 моль/дм³).

При данном составе были найдены коэффициенты активности $f_1=0,874, f_2=0,582$.

Решение уравнений (1–6) привело к следующим результатам, моль/дм³: [Ca] = 0,002; [Mg] = 0,002; [SO₄] = 0,003; [Na] = 0,0081; [HCO₃⁻] = 0,005; [CO₃²⁻] = 1,328·10⁻⁴.

Как следует из полученных значений, около 30 % кальция и магния находится в связанном состоянии в виде комплексов и только 70 % – в виде свободных ионов. Что касается ионов CO₃²⁻, то только 26,5 % ионов находится в свободном состоянии. Произведение активностей ионов Ca²⁺ и CO₃²⁻ с использованием данных химанализа и без учета объединения ионов в комплексы равно:

$$Pr_{акт}(CaCO_3) = 0,00266 \cdot 0,0005 \cdot 0,582^2 = 4,5 \cdot 10^{-7}; DFI = 118.$$

В то же время произведение активностей, вычисленное с учетом комплексообразования, равно:

$$Pr_{акт}(CaCO_3) = 0,002 \cdot 0,0001328 \cdot 0,582^2 = 9 \cdot 10^{-8}; DFI = 23,7,$$

т.е. в 5 раз меньше. Следовательно, в действительности тенденция к образованию карбонатных отложений в 5 раз меньше, чем это можно было бы утверждать, если определять DFI без учета комплексообразования.

Определим теперь содержание свободных ионов упрощенным методом.

$$\text{Примем } [Me] = [Ca] + [Mg] = 0,00266 + 0,00278 = 0,00544,$$



$$\bar{\beta}_1 = (0,00266 \cdot 18,19 + 0,00278 \cdot 14,45) / 0,00544 = 16,3.$$

Аналогичным образом найдем: $\bar{\beta}_2 = 2058$ и $\bar{\beta}_3 = 216$.

Уравнение (19) после подстановки численных значений примет вид:

$$[\text{Me}]_{\text{общ}} = \left(1 + \frac{16,3 \cdot 0,582 \cdot 0,0062}{1 + 16,3 \cdot 0,582 \cdot [\text{Me}] + \frac{2 \cdot 3,53 \cdot 10^{-11} \cdot 0,874 \cdot 10^{\text{pH}}}{0,582}} + 216 \cdot 0,582^2 \frac{0,0039}{1 + 0,582^2 \cdot 216 \cdot [\text{Me}]} \right) = 0,00544$$

В результате решения получим: $[\text{Me}] = 0,0039$. Далее из уравнения (18) находим $[\text{HCO}_3^-] = 5,02$, а затем находим $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= \frac{K_2 \cdot f_1 \cdot [\text{HCO}_3^-]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}} = \\ &= \frac{3,53 \cdot 10^{-11} \cdot 0,874 \cdot 0,00502}{0,582 \cdot 10^{-8,7}} = 1,334 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Из уравнения (15) следует, что $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,00303$ моль/дм³. Затем из уравнения (1) можно найти $[\text{Ca}]$, в моль/дм³:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}] &= \frac{[\text{Ca}]_{\text{общ}}}{1 + \beta_1 \cdot f_2 \cdot [\text{HCO}_3^-] + \beta_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_7 \cdot f_2^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} = \\ &= \frac{0,00266}{1 + 18,19 \cdot 0,582 \cdot 0,00502 + 1585 \cdot 0,582^2 \cdot 1,334 \cdot 10^{-4} + 204 \cdot 0,582^2 \cdot 0,00303} = 0,00199. \end{aligned}$$

Как следует из приведенных расчетов, результаты, полученные приближенным методом, отличаются от соответствующих значений, полученных при решении полной системы уравнений не более, чем на 2 %.

Формулу (19) можно несколько упростить, а объем вычислений сократить, исходя из следующих соображений. При $\text{pH} \leq 9-9,2$ концентрация ионов CO_3^{2-} незначительна по сравнению с концентрацией HCO_3^- . Поэтому, несмотря на большое значение констант β_2 и β_4 , количество кальция и магния, которое могут связать ионы CO_3^{2-} , весьма мало по сравнению с общей концентрацией кальция, и им можно пренебречь. Это уменьшит количество слагаемых в знаменателе формулы (18) на единицу.

Этот прием целесообразно применять и в тех случаях, когда необходимо рассчитать состав воды после подкисления. При этом значение pH воды после подкисления неизвестно, но известна щелочность и содержание свободной углекислоты $[\text{CO}_2]_{\text{общ}}$.

Считая, что концентрация CO_3^{2-} после подкисления мала, т. е.:

$$\frac{2K_2 \cdot f_1 \cdot 10^{\text{pH}}}{f_2} (1 + \beta_2 \cdot f_2^2 [\text{Me}]) \approx 0,$$

определяем по формуле (19) $[\text{Me}]$, затем по формуле (18) находим $[\text{HCO}_3^-]$ и наконец активность ионов водорода:

$$f_1[\text{H}] = \frac{K_1 \cdot [\text{CO}_2]_{\text{об}}}{[\text{HCO}_3^-] \cdot f_1}.$$

Таким образом, упрощение системы уравнений (1–6) и предложенный метод решения позволяют достаточно точно определить концентрации свободных ионов и значение показателя DFI даже без использования специальных программ для расчета на ПК.

ВЫВОДЫ

Приведена система уравнений, связывающих свободные концентрации ионов с общим содержанием ин-

гредиентов. С учетом некоторых ограничений по значениям pH предложена система уравнений для баланса ингредиентов и метод ее решения.

На конкретном примере показано, что при учете комплексообразования действительное значение тенденции к образованию карбонатных отложений может оказаться в несколько раз меньше, чем в том случае, когда комплексообразование необоснованно пренебрегают.

Показано, что при использовании упрощенного метода определения концентрации свободных ионов приближенное решение незначительно отличается от точного (в данном конкретном примере – не более, чем на 2 %).

Предложенный метод расчета может быть использован для более сложных случаев (например, при определении склонности к образованию карбонатных отложений при стабилизационной обработке воды путем подкисления).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эпштейн С. И. Определение тенденции к образованию карбонатных отложений в оборотных системах водоснаб-

- жения / С. И. Эпштейн, А. И. Кондратенко, Л. Н. Кузнецова, Я. А. Чепракова // Экология и промышленность. – 2007. – № 2. – С. 41–45.
2. Кучеренко Д. И., Гладков В. А. Обратное водоснабжение. – М.: Стройиздат, 1980. – 168 с.
3. СНиП 2.04.02 – 84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – М.: Госстрой СССР, 1985. – 136 с.

Поступила в редакцию 22.03.2007

Розроблено спрощений метод визначення концентрації вільних іонів у воді, у т. ч. іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} , які беруть участь в утворенні карбонатних відкладень. На конкретному прикладі показано, що розрахунок даним методом дає значення концентрації вільних іонів, які відрізняються від точних результатів не більше, ніж на 2%. Установлено, що визначення тенденції до утворення карбонатних відкладень, яке здійснене з використанням загальних концентрацій іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} , може призвести до збільшення цього показника в декілька разів (у наведеному прикладі – у 5 разів) порівняно з фактичним значенням.

The simplified method to determine a concentration of free ions in water, including ions Ca^{2+} and CO_3^{2-} , participating in carbonate deposit formation was developed. The specific example shows that calculation with the simplified method gives the value of free ions concentration differs from the exact methods not more than on 2%. It was ascertained that determination of the tendency to carbonate deposit formation made with use of the total concentration of ions Ca^{2+} and CO_3^{2-} can lead to an overestimation of this parameter to several times (in the given example – to 5 times) in comparison with actual value.