

УДК 556.3:628.164:628.356.1

*І.О. Борисов, В.С. Гевод, І.Л. Коваленко***БЕЗРЕАГЕНТНЕ ЗНИЖЕННЯ ГІДРОГЕНКАРБОНАТНО-КАЛЬЦІЄВОЇ ЖОРСТКОСТІ ВОДИ: РІВНОВАЖНІ СТАНИ І КІНЕТИКА****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Виконано аналіз рівноважних станів і кінетики зміни концентрацій компонентів карбонатної системи у воді з різною кальцієвою жорсткістю та оцінено можливість зниження цього показника екологічно дружнім методом – аерацією. Простежено зміни концентрацій розчиненої вуглекислоти, іонів кальцію, іонів водню (рН), гідрогенкарбонат- і карбонат-іонів у воді в залежності від парціального тиску вуглекислого газу в ґрунтовому і атмосферному повітрі та кінетику зниження гідрогенкарбонатно-кальцієвої жорсткості води при її природному і примусовому аеруванні. Показано, що продування води потоком мікробульбашок атмосферного повітря із середнім радіусом 50 мкм і витратою 10 л/хв може забезпечити зниження гідрогенкарбонатно-кальцієвої жорсткості від 8 мг-екв/л до 1 мг-екв/л в 100 літрах води за 20 хвилин. У парадигмі «зеленої хімії» такий спосіб є більш раціональним, екологічним і економічним, ніж іонний обмін, або зворотній осмос, які практикують задля пониження жорсткості у системах децентралізованого водопостачання.

**Ключові слова:** вода, карбонатна система, жорсткість, аерація, децентралізоване водопостачання.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2023-151-6-25-36

**Вступ**

В Україні централізованим водопостачанням забезпечено 23,5% сіл<sup>1</sup>. Решта населення сільських територій використовує воду для пиття та господарської діяльності з підземних джерел. При цьому головною вимогою до води з джерел децентралізованого водопостачання є її безпека, а також надійна робота устаткування та приладів, що контактують із водою. Як показали дослідження<sup>2</sup>, значна доля (від 14,2% до 45,6%) проб води з децентралізованих джерел не відповідає нормативам за санітарно-хімічними показниками, у тому числі за показником жорсткості. У низці досліджень, виконаних за останні десятиріччя, виявлено обернені зв'язки між жорсткістю питної води і частотою виникнення серцево-судинних захворювань, ішемі-

чної хвороби серця та інфарктів міокарду [1–4]. Доведено, що помірно жорстка вода краща за м'яку (демінералізовану) в контексті профілактики серцево-судинних захворювань, зокрема артеріальної жорсткості [5] і зниження мінеральної щільності кісткової тканини [6]. Проте постійне вживання жорсткої води зумовлює ризик розвитку atopічного дерматиту дітей [7,8], може сприяти утворенню кальцієвих каменів у людей, схильних до сечокам'яної хвороби [4,6] і провокувати інші захворювання. ВООЗ і національні стандарти більшості країн регламентують прийнятний безпечний рівень показника жорсткості води [9]. Згідно з Нігієнічні вимоги до воды питної, прызначеної для спозывання людьноіу: DСанPiN 2.2.4 –171–10. – [Chynnyi vid 2010–06–01] він становить 1,5–7(10) мг-екв/л. Отже,

<sup>1</sup> Natsionalna dopovid pro yakist pytnoi vody ta stan pytneho vodopostachannia v Ukraini u 2021 rotsi. – Kyiv: MINREHION Ukrainy, 2022. – 326 p.

<sup>2</sup> Нігієнічні вимоги до воды питної, прызначеної для спозывання людьноіу: DСанPiN 2.2.4 –171–10. – [Chynnyi vid 2010–06–01]. – Kyiv: MOZ Ukrainy, 2010. – 89 p.

© І.О. Борисов, В.С. Гевод, І.Л. Коваленко, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*Reagentless reduction of hydrogen carbonate-calcium hardness of water: equilibrium states and kinetics*

незалежно від призначення води, за умови відхилення показників її жорсткості від регламентованих нормативів, вона підлягає кондиціонуванню. Застосовують реагентні (вапнування, содовапнування, іонний обмін) і безреагентні (зворотний осмос) методи видалення жорсткості. Перші мають перевагу при централізованій водопідготовці, а другі – при децентралізованій. Стримуючим фактором використання зворотного осмосу, та іонного обміну є їх високі інвестиційні і експлуатаційні витрати.

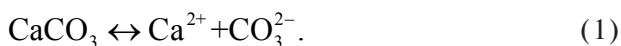
Мета цієї роботи – розкриття можливостей зменшення гідрогенкарбонатно-кальцієвої жорсткості води за допомогою інтенсифікації газообміну в її об'ємі [10]. Задача дослідження – вивчення змін концентрацій розчиненої вуглекислоти, іонів кальцію, іонів водню (рН), гідрогенкарбонат і карбонат-іонів у воді в залежності від парціального тиску вуглекислого газу в ґрунтовому і атмосферному повітрі, а також кінетики зниження гідрогенкарбонатно-кальцієвої жорсткості води за її природної та примусової аерації.

#### **Теоретична частина**

Аналіз жорсткості води через стани закритої та відкритої карбонатних систем.

#### **Закрита система**

В цій системі карбонат кальцію взаємодіє з водою, з якої попередньо видалено розчинений  $\text{CO}_2$ , а подальший доступ цього газу з атмосфери у воду закритий. При цьому відбувається часткове розчинення карбонату кальцію. В результаті його дисоціації у воді з'являються катіони  $\text{Ca}^{2+}$  і аніони  $\text{CO}_3^{2-}$ :



Вираз для константи дисоціації карбонату кальцію та її чисельне значення при 25°C є таким:

$$\frac{[\gamma_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{Ca}^{2+}}][\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{CO}_3^{2-}}]}{[\text{CaCO}_3 \text{ кристал}]} = K_{\text{CaCO}_3} = 10^{-8,3}, \quad (2)$$

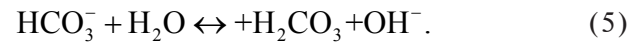
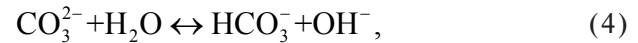
де  $[\gamma_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{Ca}^{2+}}]$ ;  $[\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{CO}_3^{2-}}]$  – коефіцієнти активності та молярності іонів кальцію і карбонат іонів, відповідно;  $[\text{CaCO}_3 \text{ кристал}]$  – активність твердої фази карбонату кальцію.

Карбонат кальцію малорозчинний у воді. Тож замість рівняння (2) можна використовувати наближення до ідеального розчину (активності іонів прирівнюються до їх концентрацій). З урахуванням того, що активність  $[\text{CaCO}_3 \text{ кристал}]$  вважається рівною одиниці,

отримуємо:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 10^{-8,3}. \quad (3)$$

Катіони  $\text{Ca}^{2+}$ , як продукт дисоціації карбонату кальцію, залишаються у воді в вихідному стані, або частково гідратуються, а аніони  $\text{CO}_3^{2-}$  зазнають гідролізу за рівняннями:

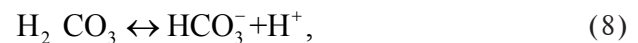


У результаті розчин карбонату кальцію підлягає. Вирази для констант рівноваги реакцій гідролізу іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  та  $\text{HCO}_3^-$  є наступними:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{\text{CO}_3^{2-}} = K_{\text{HCO}_3^-}, \quad (6)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{\text{HCO}_3^-} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3}. \quad (7)$$

Вугільна кислота, що утворюється під час гідролізу гідрогенкарбонат-іонів за рівнянням (5) і фігурує в (7), також дисоціює на іони:



Константа рівноваги реакції дисоціації вугільної кислоти з утворенням гідрогенкарбонат-іонів і протонів та константа реакції дисоціації гідрогенкарбонат-іонів з утворенням карбонат-іонів і протонів за рівняннями (8) і (9) при 25°C мають такі значення:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-6,4}, \quad (10)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-10,3}. \quad (11)$$

Дисоціацію вугільної кислоти за другим ступенем зазвичай не враховують, оскільки вона відбувається в зневажливо малій мірі порівняно з дисоціацією за першим ступенем.

Зв'язок між константою гідролізу гідрогенкарбонат-іонів з рівняння (7) і константою ди-

соціації вугільної кислоти з рівняння (10) є таким:

$$K_{H_{HCO_3^-}} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{\alpha^2 \cdot [HCO_3^-]^2}{(1-\alpha)[HCO_3^-]}, \quad (12)$$

$$\text{або: } K_{H_{HCO_3^-}} = \frac{[H_2CO_3][OH^-][H^+]}{[HCO_3^-][H^+]} =$$

$$= \frac{K_W}{K_{H_2CO_3}} = \frac{10^{-14}}{10^{-6,4}} = 10^{-7,6}.$$

(13)

У рівнянні (13)  $K_W$  – іонний добуток води, тобто:

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}. \quad (14)$$

Таким чином, якщо карбонат кальцію перебуває в чистій воді (яка не містить вихідного розчиненого  $CO_2$ ) і водно-карбонатна система ізольована (відсутній обмін  $CO_2$  з довкіллям), то в ній накопичуються, у рівноважному стані присутні і взаємодіють один з одним такі компоненти:



Іони  $Ca^{2+}_{\text{водн}}$ ;  $CO_3^{2-}_{\text{водн}}$ ;  $HCO_3^-_{\text{водн}}$ ; і вугільна кислота  $H_2CO_{3\text{водн}}$  з'являються у воді в результаті розчинення де-якої кількості кристалів карбонату кальцію.

Обчислення концентрацій кожного з компонентів в ізольованій карбонатній системі здійснюють за рівняннями (2), (10), (11) та (14), які доповнюють рівнянням балансу концентрацій карбоновмісних компонентів і рівнянням електронейтральності (балансу зарядів), як це було запропоновано в роботі [11].

Шість необхідних рівнянь, зведених у єдину систему, наведено нижче:

$$\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3 \text{ кристал}]} = K_{CaCO_3} = 10^{-8,3} \quad (2^*)$$

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3} = 10^{-6,4} \quad (10^*)$$

$$\frac{[H^+][HCO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_{HCO_3^-} = 10^{-10,3} \quad (11^*)$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_W = 10^{-14} \quad (14^*)$$

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad (16)$$

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (17)$$

Розв'язання цієї системи здійснюють у такий спосіб. По-перше, відповідно до (4) і (5), припускають, що рівноважне значення рН перебуває в лужній ділянці, оскільки гідроліз карбонат- та гідрогенкарбонат-іонів зумовлює підлужування водного середовища. Якщо вважають, що результуюче значення рН досягає, наприклад, позначки дев'ять, то згідно з рівнянням (10) отримують:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{10^{-6,4}}{10^{-9}} = 10^{2,6} = 398,1. \quad (18)$$

З (18) випливає, що величина  $[H_2CO_3]$  істотно менша, ніж  $[HCO_3^-]$ . На підставі цього, доданком  $[H_2CO_3]$  у рівнянні (16) у першому наближенні нехтують. За рН, що дорівнює дев'яти, концентрація  $[H^+]$  у воді знижується до величини  $10^{-9}$  М, і цю концентрацію як таку, що є вкрай малою, не враховують у рівнянні (17). Тоді з рівнянь (16) і (17) отримують:

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-], \quad (19)$$

$$2[Ca^{2+}] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]. \quad (20)$$

Перемножуючи ліву і праву частини рівняння (19) на два і віднімаючи це рівняння від рівняння (20), отримують:

$$[HCO_3^-] = [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}. \quad (21)$$

Далі концентрації  $Ca^{2+}_{\text{водн}}$ ,  $CO_3^{2-}_{\text{водн}}$ ,  $HCO_3^-_{\text{водн}}$ ,  $OH^-_{\text{водн}}$ , які входять до рівнянь рівноваги (2), (10), (11) і (14), виражають через  $[H^+]$  шляхом підставлення в рівняння (19). Остаточоно отримують:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{10^{-14} \cdot K_{HCO_3^-}}{[H^+][H^+]} = \frac{10^{-24,3}}{[H^+]^2}, \quad (22)$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{CaCO_3} \cdot [H^+]^2}{K_{HCO_3^-} \cdot 10^{-14}} = 10^{16} \cdot [H^+]^2, \quad (23)$$

$$10^{16} \cdot [H^+]^2 = \frac{10^{-24,3}}{[H^+]^2} + \frac{10^{-14}}{[H^+]}. \quad (24)$$

Розв'язання рівняння (24) дає величину  $[H^+]$ , яка дорівнює  $10^{-9,95}$  (рН=9,95). Це зна-

чення рН істотно вище, ніж початково прийняте у (18), щоб розв'язувати рівняння (2\*), (10\*), (11\*), (14\*), (16), (17). Це підтверджує правомірність зробленого припущення.

Зворотна підстановка значення  $[H^+] = 10^{-9,95}$  у рівняння (21), (22), (23) і (14) дає такі величини:

$$[Ca^{2+}] = 10^{-3,9} = 1,25 \cdot 10^{-4} M = 5,0 \text{ мг / л}, \quad (25)$$

$$[CO_3^{2-}] = 10^{-4,4} = 3,98 \cdot 10^{-5} M = 2,38 \text{ мг / л}, \quad (26)$$

$$[HCO_3^-] = 10^{-4,05} = 8,91 \cdot 10^{-5} M = 5,43 \text{ мг / л}, \quad (27)$$

$$[OH^-] = 10^{-4,05} = 8,91 \cdot 10^{-5} M = 1,5 \text{ мг / л}. \quad (28)$$

Результати свідчать, що присутність твердої фази карбонату кальцію в чистій воді, ізольованій від атмосферного повітря, не приводить до будь-якого відчутного накопичення в ній гідрогенкарбонатної жорсткості.

#### *Відкрита система*

Це система, в якій карбонат кальцію взаємодіє з водою, в якій розчинений  $CO_2$  перебуває в рівновазі з повітрям, насиченим вуглекислим газом до різних концентрацій. У відкритій карбонатній системі, яка моделює утворення жорсткої води та зворотній перехід жорсткої води в м'яку, концентрація вуглекислого газу, розчиненого у воді, залежить від його концентрації в повітрі. Концентрація  $CO_2$  в атмосферному та ґрунтовому повітрі коливається в межах від 316 ppm (0,0316%) до 150000 ppm (15%). Ці дані взяті з результатів зіставного аналізу атмосферного та ґрунтового повітря [12].

Для розкриття загальної картини щодо трансформації рівноважних станів компонентів у відкритій карбонатній системі, важливим є також її вивчення при концентраціях вуглекислого газу в повітрі, що становлять 0,316 ppm,

3,16 ppm, 31,6 ppm, 31600 ppm, 316000 ppm. Перше з перелічених значень відповідає глибокому видаленню вуглекислого газу з повітря (відсотковий вміст – 0,0000316%), а останнє значення – насиченню повітря вуглекислим газом в кількості, що дорівнює позначці 31,6%.

Якщо розчинений у воді вуглекислий газ перебуває в рівновазі з гідрогенкарбонат-іонами і з вуглекислим газом повітряного середовища, то його концентрація, як і в чистій воді, підпорядковується закону Генрі і цю концентрацію ототожнюють із концентрацією вугільної кислоти, що утворилася, як показує рівняння:

$$\sum CO_{2_{\text{розч}}} = [H_2CO_3] = K_{\text{Генрі}} \cdot P_{CO_2}, \quad (29)$$

де  $P_{CO_2}$  – парціальний тиск вуглекислого газу в повітряному середовищі,  $K_{\text{Генрі}}$  – константа Генрі. Для вуглекислого газу при 25°C константа Генрі дорівнює 0,0316 моль/л. атм ( $K_{\text{Генрі}} = 10^{-1,5}$ ).

Числові значення рівноважних концентрацій  $[H_2CO_3]$ , які отримують за рівнянням (29) залежно від парціального тиску вуглекислого газу у повітрі, наведено в табл. 1.

При зміні парціального тиску вуглекислого газу в повітрі від  $3,16 \cdot 10^{-7}$  атм до  $3,16 \cdot 10^{-1}$  атм, концентрація розчиненого  $CO_2$  збільшується від  $1 \cdot 10^{-8}$  М до  $1 \cdot 10^{-2}$  М. Вугільна кислота, що утворюється, частково дисоціює за першим ступенем, і взаємодіє з твердою фазою (кристалами) карбонату кальцію. Продуктом реакції є гідрогенкарбонат кальцію. Він обумовлює кальцієву компоненту тимчасової жорсткості води. Тверда фаза карбонату кальцію і сама частково розчиняється у воді і постачає до неї іони  $Ca^{2+}$  і  $CO_3^{2-}$ . Через гідроліз карбонат-іонів у воді додатково з'являються гідрогенкарбонат-іони і гідроксид-аніони. На відміну від закритої (ізольованої) карбонатної системи, рН у відкритій

Таблиця 1

**Рівноважні концентрації  $[H_2CO_3]$  у воді відкритої карбонатної системи залежно від концентрації (парціального тиску) вуглекислого газу в повітрі**

Концентрація $CO_2$ у повітряному середовищі, (ppm)	Парціальний тиск $CO_2$ у повітряному середовищі, (атм)	$\lg(P_{CO_2})$	Концентрація вугільної кислоти, що утворилася (моль/дм <sup>3</sup> )
0,316	$3,16 \cdot 10^{-7}$	-6,5	$1 \cdot 10^{-8}$
3,16	$3,16 \cdot 10^{-6}$	-5,5	$1 \cdot 10^{-7}$
31,6	$3,16 \cdot 10^{-5}$	-4,5	$1 \cdot 10^{-6}$
316	$3,16 \cdot 10^{-4}$	-3,5	$1 \cdot 10^{-5}$
3160	$3,16 \cdot 10^{-3}$	-2,5	$1 \cdot 10^{-4}$
31600	$3,16 \cdot 10^{-2}$	-1,5	$1 \cdot 10^{-3}$
316000	$3,16 \cdot 10^{-1}$	-0,5	$1 \cdot 10^{-2}$

карбонатній системі суттєво залежить від концентрації  $\text{CO}_2$  у повітрі. Зі зростанням  $P_{\text{CO}_2}$  кількість протонів, які утворюються внаслідок дисоціації вугільної кислоти, наздоганяє, а потім і перевищує кількість гідроксид-аніонів, що виникають у воді в наслідок гідролізу карбонат- і гідрогенкарбонат-іонів, і навпаки. Концентрації  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{OH}^-]$  і  $[\text{Ca}^{2+}]$  у відкритій карбонатній системі пов'язані з парціальним тиском вуглекислого газу ( $P_{\text{CO}_2}$ ) в атмосферному повітрі таким чином:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{Генрі}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-6,4} \cdot 10^{-1,5} \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-7,9} \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]}, \quad (30)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-10,3} \cdot 10^{-7,9} \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-18,2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}, \quad (31)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}, \quad (32)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{PP_{\text{CaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{PP_{\text{CaCO}_3} [\text{H}^+]}{K_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]} = \frac{PP_{\text{CaCO}_3} [\text{H}^+]^2}{K_{\text{HCO}_3^-} \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{Генрі}} \cdot P_{\text{CO}_2}} = \frac{10^{9,9} [\text{H}^+]^2}{P_{\text{CO}_2}}. \quad (33)$$

При цьому рівняння електронейтральності (17) має вигляд:

$$2 \cdot \frac{10^{9,9} [\text{H}^+]^2}{P_{\text{CO}_2}} + [\text{H}^+] = 2 \cdot \frac{10^{-18,2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{10^{-7,9} \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}. \quad (34)$$

Помножуючи всі складові рівняння (34) на  $[\text{H}^+]^2$  і привівши подібні члени, отримуємо:

$$2 \cdot \frac{10^{9,9} [\text{H}^+]^4}{P_{\text{CO}_2}} + [\text{H}^+]^3 = 10^{-17,89} \cdot P_{\text{CO}_2} + 10^{-7,9} \cdot [\text{H}^+] \cdot P_{\text{CO}_2}. \quad (35)$$

Розв'язування (35) відносно  $[\text{H}^+]$  за заданих  $P_{\text{CO}_2}$  і підстановка знайдених значень  $[\text{H}^+]$  у (30), (31), (33) приводить до результатів, наведених у табл. 2.

#### Експериментальна частина

##### Методи дослідження та матеріали

Досліджували динаміку зміни рН і функціонально пов'язаних з цим показником концентрацій вуглекислого газу та катіонів кальцію в розчині, що моделює жорстку воду. Розчин одержували шляхом послідовного додавання в дистильовану воду наважок гідрогенкарбоната натрію та хлориду кальцію. Хлорид кальцію додавали в дефіциті порівняно з кількістю, стехіометрично необхідною для утворення карбонату кальцію. Динаміку зміни рН у пробах води об'ємом 130 мл у мірному стаканчику об'ємом 150 мл, реєстрували автоматично за допомогою

Таблиця 2

Розрахункові рівноважні концентрації  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  у воді відкритої карбонатної системи залежно від концентрації вуглекислого газу в повітрі

Концентрація $\text{CO}_2$ у повітряному середовищі, (ppm)	Концентрація іонів водню, $[\text{H}^+]$	pH	Концентрація іонів кальцію $[\text{Ca}^{2+}]$	Концентрація гідрогенкарбонат іонів $[\text{HCO}_3^-]$	Концентрація карбонат- іонів $[\text{CO}_3^{2-}]$
0,316	$5,12 \cdot 10^{-11}$	10,29	$6,341 \cdot 10^{-5}$	$7,86 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$
3,16	$2,29 \cdot 10^{-10}$	9,64	$1,276 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$
31,6	$9,77 \cdot 10^{-10}$	9,01	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$
316	$4,36 \cdot 10^{-9}$	8,36	$4,71 \cdot 10^{-4}$	$9,10 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
3160	$2,04 \cdot 10^{-8}$	7,69	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$	$5,02 \cdot 10^{-6}$
31600	$9,33 \cdot 10^{-8}$	7,03	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$4,29 \cdot 10^{-3}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$
316000	$4,36 \cdot 10^{-7}$	6,36	$4,46 \cdot 10^{-3}$	$9,26 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$



pH-метра – іоніміра I-160MI, забезпеченого скляним pH-електродом ЕСК 10603 і хлорсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ.1. Модельний розчин досліджували відповідно до плану експерименту, який передбачав такі стани розчину:

1. Нерухомий стан розчину суміші гідрогенкарбонату натрію та хлориду кальцію у вимірювальній комірці. Розчин отримували внесенням у дистильовану воду 0,033 г  $\text{NaHCO}_3$ , а за добу додаванням до нього 0,017 г безводного  $\text{CaCl}_2$ . Надлишок  $\text{NaHCO}_3$  щодо стехіометрично необхідної кількості  $\text{CaCl}_2$  для утворення  $\text{CaCO}_3$  становив приблизно 10%. Дзеркало розчину в вимірювальній комірці після додавання  $\text{CaCl}_2$  відокремлювали від навколишнього середовища поліетиленовою плівкою товщиною 200 мкм з перфорацією для електродів. Це забезпечувало мінімальний газообмін розчину з атмосферним повітрям.

2. Перемішування розчину магнітною

мішалкою при відкритому дзеркалі (швидкість перемішування 160 об/хв, довжина і діаметр магнітного стрижня в полімерній оболонці –  $15 \times 3$  мм). Перемішування забезпечувало конвективну доставку розчинених компонентів з об'єму розчину на його поверхню і сприяло газообміну вмісту розчину з навколишнім повітряним середовищем.

3. Перемішування і безперервне продування розчину потоком повітряних бульбашок з діаметром 1–3 мм і витратою повітря 0,9 л/хв. Розпилювач повітря був занурений на глибину 20 мм від дзеркала розчину. Під дією потоку повітряних бульбашок швидкість дегазації розчину пропорційна сумарній площі дзеркала розчину у вимірювальній комірці та площі поверхні повітряних бульбашок у їх потоці.

### Результати та обговорення

На рис. 1,а наведено розрахункові графіки відносних рівноважних концентрацій розчиненого

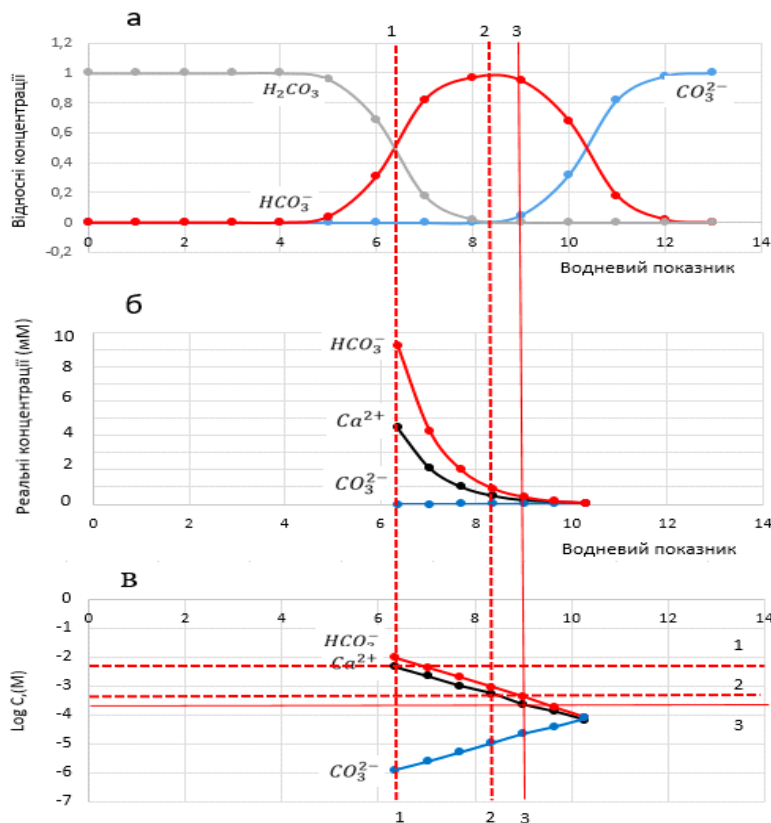


Рис. 1. (а) – Відносні концентрації розчиненого вуглекислого газу, гідрогенкарбонат- і карбонат-іонів залежно від рН у рівноважному стані карбонатної системи; (б) – Розрахункові молярні концентрації іонів  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$  і  $[\text{CO}_3^{2-}]$  у відкритій карбонатній системі з осадом  $\text{CaCO}_3$  і рівноважною концентрацією розчиненого  $\text{CO}_2$ ; в) Логарифми рівноважних молярних концентрацій іонів  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$  і  $[\text{CO}_3^{2-}]$  у діапазоні рН від 6,36 до 10,29. Пунктирні лінії 1–1 відокремлюють концентрації та логарифми концентрацій компонентів карбонатної системи при  $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-1}$  атм (рН=6,36); пунктирні лінії 2–2 – те саме за умови  $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-4}$  атм (рН=8,36); 3–3 – те саме за умови  $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-5}$  атм (рН=9,01)

ного вуглекислого газу, гідрогенкарбонат- і карбонат-іонів у воді карбонатної системи залежно від рН. Обчислення виконано в діапазоні рН від нуля до чотирнадцяти за рівняннями (10\*) і (11\*).

На рис. 1,б,в наведено графіки змін молярних рівноважних концентрацій та їх десяткових логарифмів для іонів  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$  і  $[\text{CO}_3^{2-}]$  в залежності від рН у діапазоні від 6,36 до 10,29. Розрахунок проводили за рівняннями (30)–(33). Вказаний діапазон рН відповідає зміні концентрацій  $\text{CO}_2$  у повітрі від 316000 ppm до 0,316 ppm і зміні концентрацій  $\text{CO}_2$  у воді від  $10^{-2}$  М до  $10^{-8}$  М.

Під дією вугільної кислоти на карбонатну породу при високих концентраціях розчиненого  $\text{CO}_2$  (понижених значеннях рН) іони кальцію надходять у воду і насичують її. Ці ж самі іони залишають воду у вигляді нерозчинного осаду  $\text{CaCO}_3$ , коли знижується концентрація розчиненої вугільної кислоти (рН зміщується у лужний бік). Залежність молярної концентрації іонів кальцію від рН відображає чорна суцільна лінія на рис. 1,б. Там же червона суцільна лінія відображає рН-залежну зміну молярних концентрацій гідрогенкарбонат-іонів, а синя – карбонат-іонів.

Концентрація іонів кальцію зі зростанням рН змінюється за законом оберненої експоненти. У напівлогарифмічних координатах її графік є прямою лінією з від'ємним нахилом, як видно із рис 1,в. Аналогічно відбувається і рН-залежна зміна концентрації гідрогенкарбонат-іонів, які за низьких рН (високих парціальних тисків  $\text{CO}_2$ ) накопичуються у воді в подвійній кількості відносно іонів кальцію і разом із цими іонами утворюють  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  – кислу сіль. Її існування можливе тільки у водному середовищі.

Якщо вода з початково високими концентраціями розчиненого вуглекислого газу та гідрогенкарбонату кальцію виходить із водоносного шару на поверхню суходолу землі й набуває контакту з атмосферним повітрям, де парціальний тиск вуглекислого газу невеликий, то концентрації гідрогенкарбонат-іонів та іонів кальцію зменшуються пропорційно кількості вуглекислого газу, що випаровується (рівновага гідролізу зсувається вправо за принципом Ле-Шательє). Відтак, карбонатна система переходить у новий рівноважний стан із підвищеним значенням рН, зниженою жорсткістю води й утвореним осадом карбонату кальцію. Залежність молярної концентрації карбонат-іонів від рН є експонен-

ційною. У напівлогарифмічних координатах на рис. 1,в вона має вигляд прямої лінії з додатнім нахилом. Таким чином, вода, що насичена вуглекислим газом із ґрунтового повітря, внаслідок контакту з карбонатною породою стає жорсткою, і цей показник корелює з рН. За концентрації розчиненого вуглекислого газу у воді, що дорівнює  $10^{-2}$  М (рН=6,36), розрахункова гідрогенкарбонатна кальцієва жорсткість води становить 4,46 мМ (8,92 мг-екв/л). На атмосферному повітрі, парціальний тиск вуглекислого газу в якому дорівнює  $3,16 \cdot 10^{-4}$  атм (316 ppm), концентрація вуглекислого газу у воді знижується до  $1 \cdot 10^{-5}$  М і гідрогенкарбоната кальцієва жорсткість води зменшується до  $4,71 \cdot 10^{-4}$  М (0,942 мг-екв/л). Це демонструють результати табл. 2 і свідчить точка перетину горизонтальної червоної пунктирної лінії (2) з віссю ординат на рис. 1,в. Зазначене зниження кальцієвої гідрогенкарбонатної жорсткості є природною межею, коли жорстка вода перебуває на чистому відкритому повітрі.

Співвідношення між рН і логарифмами концентрацій  $\text{CO}_2$  у воді за різних значень логарифмів парціальних тисків вуглекислого газу в атмосферному повітрі ілюструє рис. 2. Його графіки побудовано за розрахунковими даними таблиць 1 і 2.

Логарифми парціальних тисків вуглекислого газу в атмосферному повітрі та логарифми рівноважних концентрацій вуглекислого газу у водному середовищі карбонатної системи лінійно пов'язані з рН. Отже, відношення різниці рН до різниці логарифмів концентрацій розчиненого вуглекислого газу ( $\Delta \log \sum \text{CO}_{2\text{розч}}$ ) і відношення різниці рН до різниці логарифмів парціальних тисків вуглекислого газу в повітрі ( $\Delta \log P_{\text{CO}_2}$ ) є постійними величинами  $\bar{k}$ , тобто:

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \log \sum \text{CO}_{2\text{розч}}} = \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \log P_{\text{CO}_2}} = \bar{k}, \quad (37)$$

$$\text{або: } \Delta \log \sum \text{CO}_{2\text{розч}} = \frac{\text{pH}_0 - \text{pH}}{\bar{k}}, \quad (38)$$

де  $\text{pH}_0$  – вихідне значення водневого показника в досліджуваному діапазоні, рН – поточне значення водневого показника у водному середовищі карбонатної системи.

Тоді поточні концентрації розчиненого вуг-

лекісного газу у водному середовищі карбонатної системи та поточні значення рН у ній співвідносяться наступним чином:

$$C_{\text{CO}_2\text{розч}} = C_{0\text{CO}_2\text{розч}} \cdot 10^{\left(\frac{\text{pH}_0 - \text{pH}}{k}\right)} \quad (39)$$

Проте оскільки рівноважні концентрації вуглекислого газу у водному середовищі карбонатної системи та в атмосферному повітрі пов'язані законом Генрі, а кінетика переходів до рівноважних станів у процесі випаровування  $C_{\text{CO}_2\text{розч}}$  з води підпорядковується законам Фіка, то феноменологічне рівняння кінетики випаровування  $C_{\text{CO}_2\text{розч}}$  з води в повітря під час її аерування можна надати у такому вигляді:

$$\frac{dC}{dt} = -K\Delta C = K(C - C_1), \quad (40)$$

де  $C$  – поточна концентрація  $\text{CO}_2$  у воді;  $\tau$  – час;  $K$  – узагальнена константа швидкості процесу вирівнювання концентрацій вуглекислого газу у воді відносно його концентрації в атмосферному повітрі;  $\Delta C$  – різниця між поточною та кінцевою концентраціями розчиненого  $\text{CO}_2$  у воді;  $C_1$  – кінцева концентрація розчиненого  $\text{CO}_2$  у воді, що врівноважується концентрацією  $\text{CO}_2$  в атмосферному повітрі.

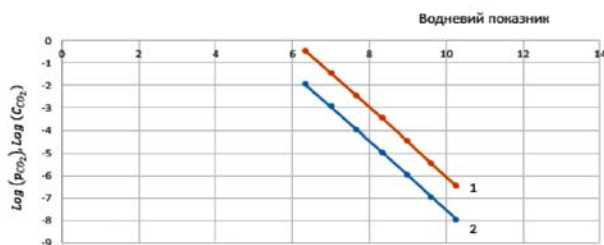


Рис. 2. Взаємозв'язок рН і десяткових логарифмів парціального тиску вуглекислого газу у повітрі (1) та рівноважної концентрації розчиненого вуглекислого газу у воді карбонатної системи (2)

Ділячи перемінні в рівнянні (40) та інтегруючи його в межах від початкової концентрації розчиненого  $\text{CO}_2$  у воді ( $C_0$ ) до концентрації ( $C_1$ ), і від 0 до  $\tau$ , отримуємо:

$$C = (C_0 - C_1) \exp(-K\tau) + C_1. \quad (41)$$

Тут  $C$  має те саме значення, що й у рівнянні (40);  $C_0$  – початкова концентрація розчиненого вуглекислого газу;  $C_1$  – рівноважна концентрація розчиненого вуглекислого газу.

Розгорнутий вираз для  $K$  набуває такого вигляду:

$$K = k_1^* \left( \frac{S}{S_0} + \frac{3W\tau_1}{rS_0} \right) \frac{V_0}{V}, \quad (42)$$

де  $k_1^*$  – константа швидкості [13] випаровування  $\text{CO}_2$  з води в повітря в карбонатній системі ( $S_0$ );  $S/S_0$  – відносна площа поверхні розділу фаз вода-повітря за умови природної аерації одиничного

об'єму води;  $\frac{3W\tau_1}{rS_0}$  – відносне збільшення площі

розділу фаз вода-повітря у разі запровадження примусової аерації (барботажа);  $W$  – витрата повітря на барботажа;  $r$  – радіус повітряних бульбашок, що утворюються;  $\tau_1$  – час спливання повітряних бульбашок;  $V_0/V$  відносний об'єм води в карбонатній системі.

З рівняння (42) випливає, що узагальнена константа швидкості випаровування вуглекислого газу з водного середовища в атмосферу залежить від площі поверхні розділу фаз вода – повітря і від об'єму води, що аерується. Впроваджуючи примусове аерування води потоком повітряних бульбашок, можна істотно скоротити час переходу карбонатної системи до нового рівноважного стану. Особливо ефективним може бути застосування генератора повітряних мікробульбашок з необхідною продуктивністю [10]. Підстановка поточних значень концентрації роз-

чиненого вуглекислого газу ( $\sum \text{CO}_{2\text{розч}}$ ), обчислених за рівнянням (41) з урахуванням (42), у рівняння (39) дає поточні значення концентрацій іонів водню у водному середовищі карбонатної системи під час її контакту з повітрям. Використання цих значень разом з  $\sum \text{CO}_{2\text{розч}}$  у рівнянні (33) дає можливість розрахувати поточні концентрації іонів кальцію. Відповідні графіки наведено на рис. 3.

Вихідну концентрацію розчиненого вуглекислого газу і парціальний тиск в атмосферному повітрі було прийнято рівними  $10^{-2}$  М і  $3.16 \cdot 10^{-1}$  атм, відповідно. Кінцеві концентрації розчиненого вуглекислого газу були задані такими, що дорівнювали  $10^{-3}$  М;  $10^{-4}$  М та  $10^{-5}$  М. Графіки на рис. 3, а відображають зниження концентрації розчиненого вуглекислого газу та іонів кальцію за природної аерації одиничного об'єму



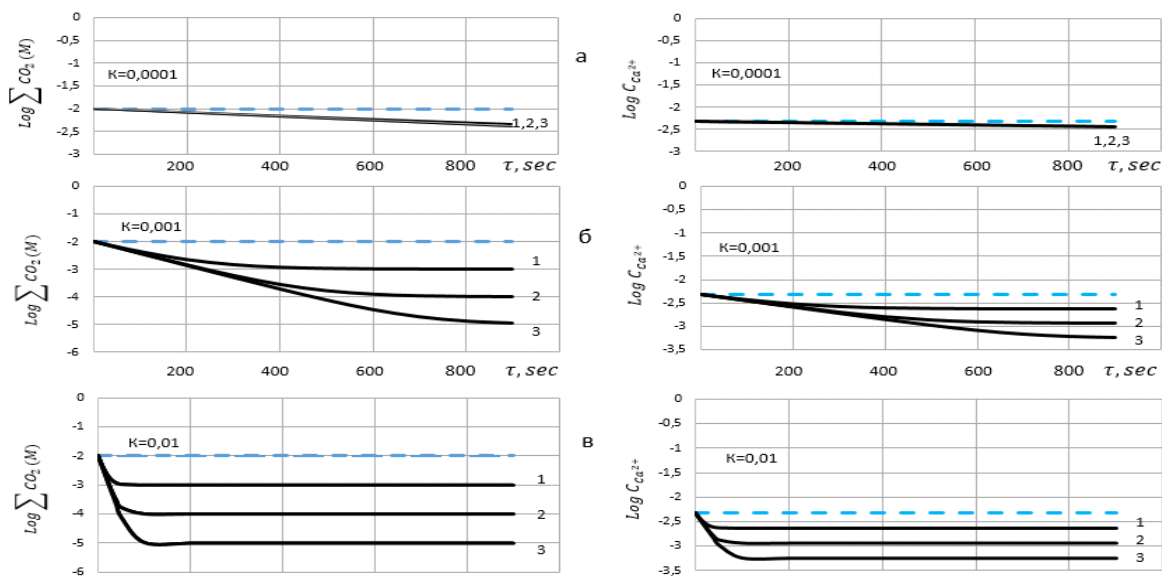


Рис. 3. Розрахункові графіки динаміки зміни  $\log \sum \text{CO}_2$  і  $\log [\text{Ca}^{2+}]$  і залежно від величини узагальноної константи швидкості випаровування вуглекислого газу ( $K$ ) з води у повітря у відкритій карбонатній системі з початковою концентрацією розчиненого вуглекислого газу  $10^{-2}$  М (пунктирні лінії) та кінцевими концентраціями розчиненого вуглекислого газу: 1 –  $10^{-3}$  М; 2 –  $10^{-4}$  М; 3 –  $10^{-5}$  М

води (1000 мл) у карбонатній системі, коли її контакт з атмосферним повітрям відбувається через дзеркало водної поверхні з площею  $100 \text{ cm}^2$  (при  $K$  прийнятому рівним  $0,0001 \text{ s}^{-1}$ ). Графіки на рис. 3,б і 3,в відображають динаміку знижень концентрації розчиненого вуглекислого газу та іонів кальцію в карбонатній системі, коли її водний об'єм піддають примусовій аерації потоками бульбашок повітря, при яких величини  $K$  стають рівними  $0,001 \text{ s}^{-1}$  і  $0,01 \text{ s}^{-1}$ , відповідно. Згідно з цими результатами виходить, що у відкритій карбонатній системі час вирівнювання концентрацій щодо вуглекислого газу й іонів кальцію є критично залежним від величини  $K$ . За умови  $K=0,0001 \text{ s}^{-1}$  перехід з початкового рівноважного стану до фінального потребує великих проміжків часу. Ці проміжки суттєво скорочуються при зростанні  $K$  від  $0,0001 \text{ s}^{-1}$  до  $0,01 \text{ s}^{-1}$ . Зокрема, аналіз показує, що дворазового зниження концентрації розчиненого вуглекислого газу та іонів кальцію у водному середовищі карбонатної системи можна очікувати через проміжки часу, які відносяться як 1:10 та 1:100 при збільшенні  $K$  від  $0,0001$  до  $0,001$  та від  $0,0001$  до  $0,01$ , відповідно. Але оскільки на величину  $K$  впливає площа поверхні поділу фаз вода–повітря, то зрозуміло, що перехід з режиму природного газообміну через плоску поверхню поділу фаз вода–повітря в режим із застосуванням потоку повітряних бульбашок з великою сумарною поверхнею [10], може забезпечу-

вати зниження гідрогенкарбонатної кальцієвої жорсткості води за технологічно прийнятний час. При цьому зменшується, або зовсім зникає потреба у використанні вапняних та содо-вапняних реагентів для пом'якшення води.

На рис. 4 (I–III) наведено результати фізичних експериментів. Чорна суцільна лінія на рис. 4 (I) та її подовження горизонтальним червоним пунктиром (во) свідчать про те, що розчин суміші гідрогенкарбонату натрію і хлориду кальцію, який перебуває в умовах слабкого доступу до атмосферного повітря, має практично постійні у часі показники рН. Це відбувається тому, що в умовно закритій карбонатній системі продукт гідролізу гідрогенкарбонат-іонів, тобто вуглекислий газ накопичується в розчині і зміщує рівновагу реакції гідролізу наліво по рівнянню (5). Ситуація змінюється, коли карбонатна система набуває можливості вивільняти вуглекислий газ в атмосферу. При цьому накопичення гідрогеноксид-аніонів у розчині спричиняє збільшення рН з часом, як демонструє похила ділянка (b–c) на суцільній чорній лінії та червоний пунктир, що продовжує її (c–1).

Підлучення пришвидшується, коли в розчин надходить потік бульбашок атмосферного повітря, який збільшує ефективну поверхню газообміну. Динаміку відображує ділянка c–d на чорній суцільній лінії. Подальше додавання навіскі  $\text{NaHCO}_3$  (що створює надлишкову концентрацію гідрогенкарбонат-іонів у розчині на

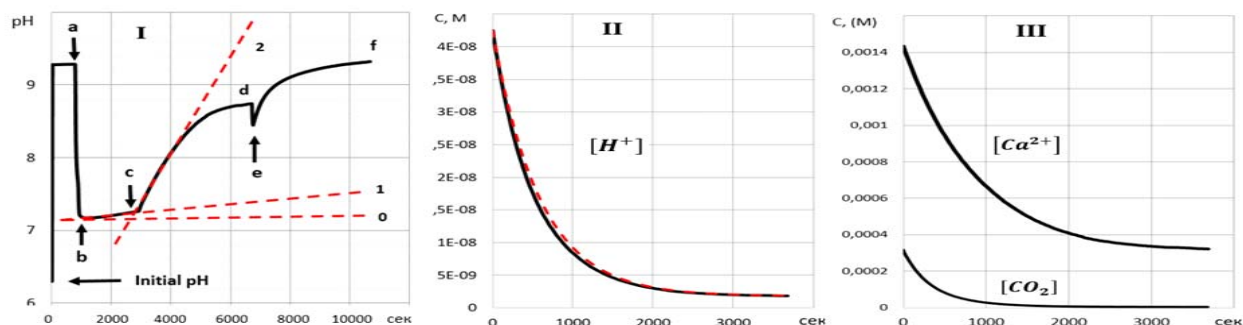


Рис. 4. I – Зміни рН при утворенні карбонатної системи внаслідок послідовного внесення в дистильовану воду нависок гідрогенкарбонату натрію та хлориду кальцію і зміни рН під час подальшого перебування карбонатної системи, що утворилася, в умовах з різною інтенсивністю газообміну з атмосферним повітрям; II – Зміна концентрації іонів гідрогену у водному середовищі карбонатної системи внаслідок впливу на нього потоку повітряних бульбашок; III – Зміна пов'язаних з рН концентрацій розчиненого вуглекислого газу та іонів кальцію в карбонатній системі під час впливу на неї потоком повітряних бульбашок

рівні 0,02 М) за тривалого продування розчину потоком бульбашок повітря, спричиняє додаткове зростання рН (відрізок е–f на чорній суцільній лінії). Інтенсифікація газообміну забезпечує форсований перехід розчину карбонатної системи до нового рівноважного стану і може застосовуватися щодо безреагентного пом'якшення води.

Результати аналізу динаміки зниження концентрації іонів гідрогену і поєднаних із цим показником концентрацій розчиненого вуглекислого газу та іонів кальцію представлено на рис. 4 (II) і 4 (III). Червона пунктирна лінія на рис. 4(II) – це розрахунковий результат зміни концентрації іонів гідрогену від часу в розчині об'ємом 130 мл за рівнянням (41). У цьому випадку  $K=0,0017 \text{ c}^{-1}$  і  $K_1^* = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , що за порядком величини узгоджується з результатами [13]. За масштабуванням  $K$  згідно з виразом (42) у випадку обробки розчину гідрогенкарбонату кальцію об'ємом 100 літрів потоком мікробульбашок повітря із середнім радіусом 50 мкм, які спливають зі швидкістю 50 мм/с, що генерується на глибині 500 мм за витрати повітря 10 л/хв, отримуємо значення  $K=0,0125$ . Це значення мало відрізняється від величини  $K$ , що фігурує в розрахунках, результати яких надано на рис. 3,с. Тому можна стверджувати, що потік мікробульбашок із зазначеними характеристиками забезпечить десятикратне зниження гідрогенкарбонатної кальцієвої жорсткості води за проміжок часу близько 1/3 години, як показують розрахункові графіки на рис. 3,в.

#### Висновки

Гідрогенкарбонатна кальцієва жорсткість у природній воді детерміновано поєднана з концентраціями розчиненого вуглекислого газу та

іонів гідрогену. У водовмісних шарах вода нерідко має високі концентрації гідрогенкарбонат-іонів і катіонів кальцію. Швидке зниження концентрації цих складових у воді може забезпечити її продування потоком мікробульбашок атмосферного повітря. Виконаний аналіз показав, що зниження гідрогенкарбонатної кальцієвої жорсткості в 100 літрах води від 8 мг-екв/л до 1 мг-екв/л можна досягти приблизно за 20 хв, якщо продувати жорстку воду потоком бульбашок атмосферного повітря із середнім радіусом 50 мкм і витратою 10 л/хв.

Привабливість цього способу полягає в його економічності та екологічності. Разом із жорсткістю він ефективно видаляє з підземних вод залізо, сірководень за умови збереження у складі води магнію, вплив якого на здоров'я людини важко переоцінити і який не зберігається у воді за застосування очищення осмосом та іонним обміном. Цей спосіб видалення жорсткості може бути використаний як у режимі «Point-of-Use», так і для передпідготовки при поєднанні з іншими видами фільтрів для води.

Рівноважні концентрації складових карбонатної системи у воді, що аерується та кінетика їхнього встановлення верифіковані математичним моделюванням і фізичними експериментами.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Cardiovascular diseases and hard drinking waters: implications from a systematic review with meta-analysis of case-control studies / Gianfredi V., Bragazzi N.L., Nucci D., Villarini M., Moretti M. // *J. Water Health.* – 2016. – Vol.15. – No. 1. –

P.31-40.

2. Calcium and magnesium in drinking water and risk of myocardial infarction and stroke – a population-based cohort study / Helte E., Save-Soderbergh M., Larsson S.C., Akesson A. // *Am. J. Clin. Nutr.* – 2022. – Vol.116. – No. 4. – P.1091-1100.

3. Akram S., Rehman F. Hardness in drinking water, its sources, its effects on humans and its household treatment. // *J. Chem. Applications.* – 2018. – Vol.4. – No. 1. – P.1-4.

4. Water quality and mortality from coronary artery disease in Sardinia: a geospatial analysis / Dore M.P., Parodi G., Portoghese M., Errigo A., Pes G.M. // *Nutrients.* – 2021. – Vol.13. – No. 8. – Art. No. 2858.

5. Hard water, more elastic arteries: a case study from Krupina district, Slovakia / Rapant S., Cveckova V., Fajcikova K., Hajduk I., Hiller E., Stehlikova B. // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* – 2019. – Vol.16. – No. 9. – Art. No. 1521.

6. Sengupta P. Potential health impacts of hard water // *Int. J. Prev. Med.* – 2013. – Vol.4. – No. 8. – P.866-875.

7. Association between domestic water hardness, chlorine, and atopic dermatitis risk in early life: A population-based cross-sectional study / Perkin M.R., Craven J., Logan K., Strachan D., Marrs T., Radulovic S., et.al. // *J. Allergy Clin. Immunol.* – 2016. – Vol.138. – No.2. – P.509-516.

8. The association between domestic hard water and eczema in adults from the UK Biobank cohort study / Lopez D.J., Singh A., Waidyatillake N.T., Su J.C., Bui D.S., Dharmage S.C., et al. // *Br. J. Dermatol.* – 2022. – Vol.187. – No. 5. – P.704-712.

9. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda: (WHO). – Geneva: World Health Organization, 2022. – 614 p.

10. Gevod V.S., Borysov I.A. Influence of air bubble flow structure on the rate of water purification by the bubble-film extraction method // *Water Supply.* – 2019. – Vol.19. – No. 8. – P.2298-2308.

11. Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals and equilibria. – New York: Harper and Row, 1965. – 450 p.

12. Enoch H.Z., Dasberg S. The occurrence of high CO<sub>2</sub> concentrations in soil air // *Geoderma.* – 1971. – Vol.6. – No. 1. – P.17-21.

13. Tunnat A., Behr P., Gorner K. Desorption kinetics of CO<sub>2</sub> from water and aqueous amine solutions // *Energy Procedia.* – 2014. – Vol.51. – P.197-206.

Надійшла до редакції 04.09.2023

## REAGENTLESS REDUCTION OF HYDROGEN CARBONATE-CALCIUM HARDNESS OF WATER: EQUILIBRIUM STATES AND KINETICS

I.O. Borisov, V.S. Gevod \*, I.L. Kovalenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: aquilegya@ua.fm

The equilibrium states and kinetics of changes in the concentrations of carbonate system components in water with different calcium hardness are analyzed and the possibility of reducing this indicator by an environmentally friendly method, aeration, is evaluated. Changes in the concentrations of dissolved carbon dioxide, calcium ions, hydrogen ions (pH), bicarbonate and carbonate ions in water depending on the partial pressure of carbon dioxide in soil and atmospheric air and the kinetics of reducing the bicarbonate-calcium hardness of water during its natural and forced aeration were traced. It is shown that water purification by a stream of atmospheric air microbubbles with an average radius of 50 μm and a flow rate of 10 l/min can reduce the hydrogen carbonate-calcium hardness from 8 mg-eq/l to 1 mg-eq/l in 100 liters of water in 20 minutes. In the paradigm of «green chemistry», this method is more rational, environmentally friendly, and economical than ion exchange or reverse osmosis, which are currently practiced to reduce hardness in decentralized water supply systems.

**Keywords:** water; carbonate system; hardness; aeration; decentralized water supply.

### REFERENCES

1. Gianfredi V, Bragazzi NL, Nucci D, Villarini M, Moretti M. Cardiovascular diseases and hard drinking waters: implications from a systematic review with meta-analysis of case-control studies. *J Water Health.* 2017; 15(1): 31-40. doi: 10.2166/wh.2016.131.

2. Helte E, Save-Soderbergh M, Larsson SC, Akesson A. Calcium and magnesium in drinking water and risk of myocardial infarction and stroke – a population-based cohort study. *Am J Clin Nutr.* 2022; 116(4): 1091-1100. doi: 10.1093/ajcn/nqac186.

3. Akram S, Rehman F. Hardness in drinking-water, its sources, its effects on humans and its household treatment. *J Chem Applications.* 2018; 4(1): 4.

4. Dore MP, Parodi G, Portoghese M, Errigo A, Pes GM. Water quality and mortality from coronary artery disease in Sardinia: a geospatial analysis. *Nutrients.* 2021; 13: 2858. doi: 10.3390/nu13082858.

5. Rapant S, Cveckova V, Fajcikova K, Hajduk I, Hiller E, Stehlikova B. Hard water, more elastic arteries: a case study from Krupina district, Slovakia. *Int J Environ Res Public Health.* 2019; 16(9): 1521. doi: 10.3390/ijerph16091521.

6. Sengupta P. Potential health impacts of hard water. *Int J Prev Med.* 2013; 4(8): 866-875.

7. Perkin MR, Craven J, Logan K, Strachan D, Marrs T, Radulovic S, et al. Association between domestic water hardness, chlorine, and atopic dermatitis risk in early life: a population-based cross-sectional study. *J Allergy Clin. Immunol.* 2016; 138(2): 509-516. doi: 10.1016/j.jaci.2016.03.031.

8. Lopez DJ, Singh A, Waidyatillake NT, Su JC, Bui DS, Dharmage SC, et al. The association between domestic hard water and eczema in adults from the UK Biobank cohort study. *Br J Dermatol.* 2022; 187(5): 704-712. doi: 10.1111/bjd.21771.

9. *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda: (WHO)*. Geneva: World Health Organization; 2022. 614 p.

10. Gevod VS, Borysov IA. Influence of air bubble flow structure on the rate of water purification by the bubble-film extraction method. *Water Supply.* 2019; 19(8): 2298-2308. doi: 10.2166/ws.2019.112.

11. Garrels RM, Christ CL. *Solutions, minerals and equilibria*. New York: Harper and Row; 1965. 450 p.

12. Enoch H, Dasberg S. The occurrence of high CO<sub>2</sub> concentrations in soil air. *Geoderma.* 1971; 6: 17-21. doi: 10.1016/0016-7061(71)90048-6.

13. Tunnat A, Behr P, Gorner K. Desorption kinetics of CO<sub>2</sub> from water and aqueous amine solutions. *Energy Procedia.* 2014; 51: 197-206. doi: 10.1016/j.egypro.2014.07.023.